ÜBER DIE DRUCKABHÄNIGKEIT VON PHOTOSOLVOLYSEREAKTIONEN EINIGER OKTAEDRISCH KOORDINIERTER RHODIUM(III)-AMMINKOMPLEXE

Walter Weber

Frankfurt M.
1982

1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523704_0013

Über die Druckabhängigkeit von Photosolvolysereaktionen einiger oktaedrisch koordinierter Rhodium(III)-amminkomplexe

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
vorgelegt beim Fachbereich Chemie der
Johann Wolfgang Goethe Universität
zu Frankfurt am Main

von
Walter Weber
aus Offenbach/Main

Frankfurt am Main

1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs

Chemie

der Johann Wolfgang Goethe-Universität

Frankfurt am Main

Dekan:	Prof. Dr. D. REHM
Erster Gutachter:	Prof. Dr. H. KELM Ph.D.
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. H.-D. BRAUER
Tag der mündlichen Prüfung:	23. Februar 1983

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Experimenteller Teil	18
2.1.	Darstellung der Komplexverbindungen	18
2.2.	Die Bestrahlungsapparatur	26
2.3.	Bestimmung der Quantenausbeute	29
2.3.1.	Bestimmung des absorbierten Licht- oder Photonenflusses	30
2.3.2.	Bestimmung des Reaktionsumsatzes	32
2.3.2.1.	Die pH-Methode	32
2.3.2.2.	Bestimmung von Halogenid	34
2.3.2.3.	Die spektralphotometrische Methode	35
2.4.	Messung partieller Molvolumina	39
3.	Theoretische Grundlagen	40
3.1.	Kinetik angeregter Zustände	40
3.2.	Aktivierungsvolumina	42
4.	Fehlerbetrachtung	45
4.1.	Der Einfluß der inneren Lichtfiltereffekts	46
4.2.	Der Einfluß thermischer Nebenreaktionen	48
4.3.	Der Einfluß zufälliger Fehler der Meßwerte auf Quantenausbeuten und Aktivierungsparameter	49

5.	Ergebnisse und Diskussion	51
5.1.	Partielle Molvolumina	51
5.1.1.	Partielle Molvolumina in wässriger Lösung	51
5.1.2.	Partielle Molvolumina in nichtwässrigen Lösungsmitteln	53
5.2.	Photochemisches Verhalten von Komplexionen	56
5.2.1.	Chemische Reaktionsmechanismen in der Komplexchemie	56
5.2.2.	Mechanismen für die strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustandes	57
5.2.3.	Das photochemische Reaktionsverhalten von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ und $Rh(NH_3)_5Br^{2+}$ unter hohem Druck	60
5.2.3.1.	Messungen in wässriger Lösung	60
5.2.3.2.	Das partielle Molvolumen des angeregten Zustandes	80
5.2.3.3.	Messungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln	81
5.2.4.	Das photochemische Reaktionsverhalten von $Rh(NH_3)_5I^{2+}$ unter hohem Druck	88
5.2.5.	Druckabhängigkeit der Phototoaquotisierung von $Rh(NH_3)_6^{3+}$	91
5.2.6.	Photohydrolysereaktionen bei trans-di-Halogenotetraamminkomplexen	93

6.	Zusammenfassung	101
7.	Anhang	103
8.	Literatursammlung	122

1. Einleitung

Von photochemischen Reaktionen spricht man, wenn durch die Absorption optischer Strahlung, etwa von UV-Strahlung oder sichtbarem Licht, ein System eine stoffliche Veränderung erfährt. Dabei ist diese Veränderung nicht auf die mit der Bestrahlung etwa einhergehende Temperaturerhöhung des Systems zurückzuführen.

Die Arten photochemischer Reaktionen sind außerordentlich vielfältig. Als Primärakt bewirkt die Absorption eines einzelnen Lichtquantes durch ein Molekül zunächst immer eine erste Umwandlung dieses Moleküls in einen elektronisch angeregten Zustand. Dieser ist sehr energiereich und daher im allgemeinen hochreaktiv. Er kann die eingestrahlte Energie nun auf verschiedenen physikalischen oder chemischen Desaktivierungswegen wieder abgeben. Bei physikalischer Desaktivierung wird der Ausgangszustand wieder zurückgebildet, während chemische Desaktivierung beispielsweise zur Dissoziation des Moleküls führen kann.

Obwohl man die Entwicklung der Photochemie bis ins 18. Jahrhundert zurückverfolgen kann, beginnt deren quantitative Erforschung und Beschreibung erst Anfang unseres Jahrhunderts mit der Entdeckung der Korpuskularnatur des Lichtes /1/.

Lange Zeit beschränkten sich die Photochemiker auf Untersuchungen photochemisch aktiver organischer Systeme.

So beschreibt CIAMICAM /2/ in einem ersten Übersichtsartikel, in dem der damalige Stand des photochemischen Wissens dargelegt und der Photochemie eine strahlende Zukunft prophezeit wird, lediglich Reaktionen an Kohlenstoffverbindungen.

Aus dem Jahr davor datiert ist der erste Bericht über eine photochemische Reaktion eines Komplexsalzes, nämlich über die Photolyse von $[Co(NH_3)_5NO](NO_3)_2$ in Cobalt(II) und Stickoxid /3/.

In der Folgezeit entwickelte sich das Gebiet der Photochemie von Übergangsmetallkomplexverbindungen zu einem Forschungsgebiet mit reger experimenteller und theoretischer Tätigkeit, das in unseren Tagen einem Höhepunkt entgegenstrebt, indem einige Komplexe wirkungsvolle Katalysatoren zur Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff durch Sonnenlicht zu sein scheinen.

Der Großteil der photochemischen Literatur über Komplexverbindungen erstreckt sich auf das Gebiet der sechsfach koordinierten Übergangsmetallionen der Elektronenkonfigurationen d^3 und d^6 also Chrom(III), Cobalt(III), Rhodium(III), Iridium(III) und Ruthenium(II).

Wie bereits erwähnt besteht der erste Reaktionsschritt einer Photoreaktion aus der Absorption eines Photons durch das Komplexion. Aus diesem Grund interessiert man sich besonders für dessen Absorptionsspektrum in der Gegend der in Frage kommenden Anregungsenergie.

Abb. 1.1. zeigt auf seiner linken Seite das Absorptionsspektrum von $[Rh(NH_3)_6](ClO_4)_3$, es ist typisch für

eine Vielzahl ähnlicher Komplexe. Im nahen UV-Bereich des Spektrums erkennt man zwei Banden deren Extinktionskoeffizienten etwa bei 100 l mol^{-1} cm^{-1} liegen, also verhältnismäßig intensitätsschwach sind. Bei Wellenlängen unterhalb 220 nm nimmt die Absorption stark zu, die zugehörigen Extinktionskoeffizienten liegen bei tausend bis zehntausend 1 mol^{-1} cm^{-1}.

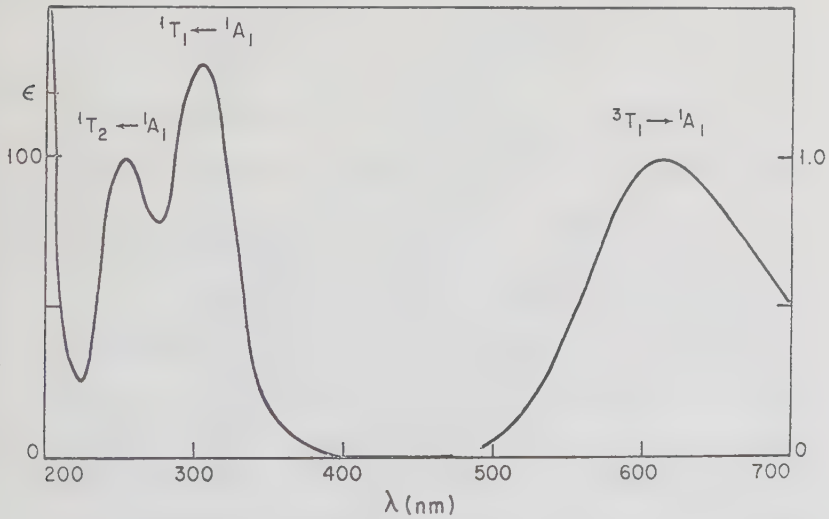


Abb. 1.1.: Absorptions- und Emmissionsspektrum von $[Rh(NH_3)_6](ClO_4)_3$. Das Absorptionsspektrum wurde in wässriger Lösung bei Raumtemperatur, das Emmissionsspektrum in einem Alkohol-Wasser-Glas bei 77 K aufgenommen (aus /47/ mit freundlicher Genehmigung des Autors).

Die Maxima mit schwacher Absorption lassen sich Übergängen zuordnen, bei denen Elektronen beteiligt sind, die sich in d-Einelektronenzuständen des Metallions aufhalten. Sie werden als d-d-Übergänge bezeichnet. Beginnend mit den Arbeiten von HARTMANN und ILSE /4/ wurde mit Hilfe der Kristallfeldtheorie ein weitgehendes Verständnis dieser Spektren entwickelt.

Die starke Absorption in fernen UV-Bereich wird durch sogenannte "charge-transfer-Übergänge" hervorgerufen, bei denen Ladung, d.h. Elektronen entweder vom Zentralion auf den oder die Liganden (metal to ligand charge-transfer, MLCT) oder umgekehrt (charge-transfer to metal, CTTM) übertragen werden.

Üblicherweise strahlt man bei der Photochemie der Übergangsmetallkomplexe im Gebiet der d-d-Übergänge ein.

Im Rahmen der Kristallfeldtheorie führt die Anwendung der Methode des starken Feldes zu der Deutung der d-d-Übergänge in Abb. 1.1., daß bei der Absorption eines Photons ein Elektron aus einem t_{2g}-Orbital in ein e_g-Orbital des Komplexes überführt wird. Dies geschieht unter Beibehaltung der Spinmultiplizität, die in diesem Falle eines d^6-Ions gleich eins ist (Singulett-Singulett-Übergang).

Die Anwendung der Methode des schwachen Feldes auf ein oktaedrisch koordiniertes Metallion der Elektronenkonfiguration d^6 führt zu dem in Abbildung 1.2. wiedergegebenen Tanabe-Sugano-Diagramm, in dem die Energien der durdh Einwirkung des Kristallfeldes der Liganden auf die möglichen

Terme des freien Zentralions entstehenden Folgeterme in Abhängigkeit vom Ligandenfeldstärkeparameter D_q wiedergegeben sind.

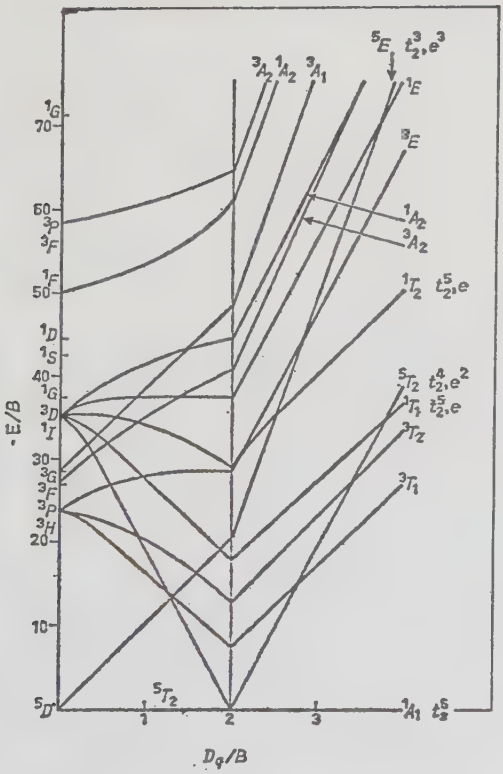


Abb. 1.2.: Energieniveaudiagramm nach TANABE und SUGANO /84/ für sechsfach-oktaedrisch koordinierte Übergangsmetallkomplexe der Elektronenkonfiguration d^6.

Das $Rh(NH_3)_6^{3+}$-Ion ist diamagnetisch, es handelt sich also um einen sogenannten "low-spin"-Komplex. Aus dem Tanabe-Sugano-Diagramm geht hervor, daß folglich der Wert von D_q/B größer als 2 sein muß und daß der Grundzustand also ein Singulett ($^1A_{1g}$) ist.

Neben diesem Singulett-Grundzustand existieren noch weitere angeregte Singulett-Zustände, von denen allerdings nur zwei ($^1T_1$ und $^1T_2$) in ihrer Energiedifferenz vom Grundzustand in der Gegend der UV-Absorption liegen.

Die beiden Maxima im UV-Spektrum von Abb. 1.1. lassen sich also direkt den beiden entsprechenden Singulett-Singulett-Absorptionen zuordnen.

Weiter ist aus dem Tanabe-Sugano-Diagramm zu entnehmen, daß zwei energetisch tiefliegende Tripletterme ($^3T_1$ und $^3T_2$) existieren. Diese sind, da sie eine vom Grundzustand verschiedene Spinmultiplizität besitzen, nicht durch direkte Absorption zu erreichen.

Im rechten Teil von Abb. 1.1. ist das Emmissionsspektrum des $Rh(NH_3)_6^{3+}$-Ions eingezeichnet. Es weist eine breite Bande mit einem Intensitätsmaximum bei 600 nm auf. Diese Emmissionsbande läßt sich dem Übergang $^3T_1 \longrightarrow {}^1A_{1g}$ zuordnen. Da zur Anregung des Komplexes in eine der Singulett-Singulettbanden eingestrahlt wurde, läßt sich die Existenz dieser Emmission dadurch erklären, daß der Triplettzustand durch Spinumkehr (intersystem-crossing) aus einem Singulettzustand populiert wurde.

Welcher Art sind aber photochemische Reaktionen von Komplexverbindungen ?

Änlich wie deren thermische Reaktionen lassen sie sich in drei Gruppen einteilen:

1. Photosubstitutionsreaktionen
   bei denen ein Ligand durch ein Lösungsmittelmolekül (Photosolvolyse) oder durch ein in der Lösung befindliches Ion oder Molekül ersetzt wird.
2. Photoredoxreaktionen
   Hierzu gehören Ladungsübertragungsprozesse, die durch Licht bzw. UV-Strahlung induziert werden. Auch viel scheinbar einfache Zersetzungsreaktionen gehören in diese Gruppe.
3. Photoisomerisierungsreaktionen
   Darunter fallen beispielsweise cis/trans bzw. trans/cis-Isomerisierungen oder auch photochemische Racemisierungsreaktionen. Oft findet man auch, daß eine Isomerisierung unter Austausch eines Liganden, also vereint mit einer Photosubstitutionsreaktion erfolgt.

In dieser Arbeit soll hauptsächlich von Photosubstitutionsreaktionen an sechsfach, oktaedrisch koordinierten Rhodium(III)amminkomplexen die Rede sein.

Rhodium(III)-Komplexe sind besonders gut geeignet für reaktionsmechanistische Studien ihres photochemischen Verhaltens:

Thermisch aktivierte Reaktionen verlaufen im allgemeinen sehr langsam und in der Regel selektiv, das bedingt ein-

fache Handhabung und gut reproduzierbare Präparationsmethoden. Weder thermisch noch photochemisch neigen Rhodium(III)-Komplexe, im Gegensatz zu ihren Cobalt(III)-Analoga zu Redoxreaktionen. Schließlich kann man bei vielen Rhodium(III)-komplexen Lumineszenz beobachten und auch deren Lebensdauer (τ) messen, was die Bestimmung absoluter Geschwindigkeitskonstanten für die photochemische Reaktion erlaubt.

Will man aus photochemischen und photophysikalischen Meßdaten auf den Mechanismus einer Photoreaktion schließen, so steht man vor einer ungleich schwierigeren Aufgabe, als dies bei thermischen Reaktionen der Fall ist. So sind beispielsweise die Edukte, von denen aus die eigentliche chemische Reaktion aus verläuft selbst angeregte Zustände von extrem kurzer Lebensdauer. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Spezies lassen sich, wenn überhaupt, nur indirekt über spektroskopische Methoden untersuchen.

Zudem steht die Weiterreaktion eines angeregten Zustands in Konkurrenz zu strahlungsloser Desaktivierung und Lumineszenz.

Das in Abb. 1.1. gezeigte Absorptions-Emmissionsspektrum ist repräsentativ für eine große Anzahl weiterer Rh(III)-amminkomplexe, insbesondere auch die der Pentaamminreihe. Obwohl die Kristallfeldtheorie eine durch Symmetrieerniedrigung von O_h auf C_{4v} bedingte Aufspaltung des Grundzustandes und der angeregten Zustände voraussagt, macht sich dieser Effekt in der Regel infolge der Breite und mangelnder Strukturiertheit der Absorptions- und Emmissionsbanden kaum in den entsprechenden Spektren bemerkbar.

Die bei den Komplexen der Pentaamminreihe zum Teil eben falls beobachtbare Lumineszenz wird wie beim Hexaammin-komplex auf einen Triplett-Singulett-Übergang zurückgeführt.

Diese Lumineszenz beobachtet man unabhängig davon, in welchen Teil des Absorptionsspektrums eingestrahlt wurde. Man nimmt daher, in Übereinstimmung mit der Theorie an, daß es sich bei dem strahlenden Zustand um den energetisch am tiefsten liegenden Zustand (lowest energy excited state, LEES /47/) handelt. Dieser Triplettzustand befindet sich aufgrund seiner relativ langen Lebensdauer (bei Raumtemperatur etwa 10^{-8} s /47/) bezüglich Schwingungsanregung im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung.

ADAMSON /6/ bezeichnet einen solchen Zustand als "thexi-state" (thermally equilibrated excited state). Ein solcher Zustand, obgleich hochreaktiv, hat gewissermaßen genug Zeit für eine chemische Weiterreaktion entsprechend der thermischen Verteilung seiner Normalschwingungen. HOLLE-BONE und LANGFORD /7/ bezeichnen den Ablauf einer chemischen Reaktion, der von einem solchen Zustand ausgeht als DERCOS-Mechanismus (DEcay via Random COordinate Selection).

Für eine solche Reaktion sollten die Gesetze der Theorie des Übergangszustandes Gültigkeit haben.
Falls die photochemische Reaktion eines Hexaammin- oder Pentaamminrhodium(III)-Komplexes von dem energetisch tiefstliegenden Triplettzustand ausgeht, läßt sich das in Abb. 1.3. gezeigte Jablonski-Diagramm zur reaktionskinetischen Beschreibung desselben anwenden.

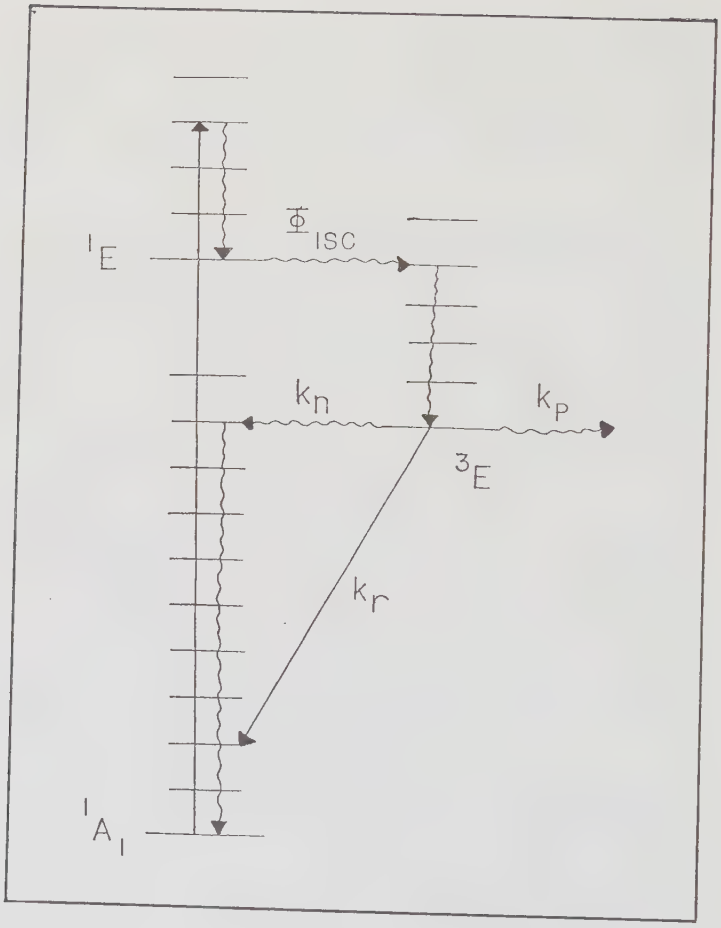


Abb. 1.3.: Jablonski-Diagramm für die energetisch am niedrigsten liegenden Zustände eines Rhodium(III)-amminkomplexes. k_p ist die Geschwindigkeitskonstante für die chemische Reaktion vom Triplettzustand aus, k_r und k_n sind die entsprechenden Konstanten für strahlende bzw. strahlungslose Desaktivierung zum Grundzustand. Φ_{isc} ist die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Populierung des Triplettzustands aus ursprünglich angeregten Zuständen über "internal conversion" und isc.

Die experimentell erhaltene Quantenausbeute für die photochemische Reaktion Φ_p steht mit den verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten in Abb. 1.3. in folgendem funktionalen Zusammenhang:

$$\Phi_p = \Phi_{isc} \cdot \frac{k_p}{(k_p+k_n+k_r)} \qquad (1.1.)$$

Strahlt man in eine wässrige Lösung von $[Rh(NH_3)_6](ClO_4)_3$ Licht im Bereich der Absorption der Ligandenfeldbanden ein, so wird pro Komplexion ein Molekül NH_3 durch ein Lösungsmittelmolekül, also H_2O substituiert. Der Wert der zugehörigen Quantenausbeute von 0,07 ist nahezu unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes/8/.

Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Photohydrolyse von Halopentaamminkomplexen des Rh(III) gemacht /9,10/.

Energieübertragungsexperimente mit Triplettsensibilisatoren ergeben Werte für die sensibilisierten photochemischen Quantenausbeuten, die mit denen durch direkte Einstrahlung erhaltenen äquivalent sind /8,10/.

Diese Befunde legen den Schluß nahe, daß in der Tat im Falle oktaedrisch koordinierter Rhodium(III)amminkomplexe die Photoreaktion direkt vom niedrigstliegenden angeregten Triplettzustand ausgeht.

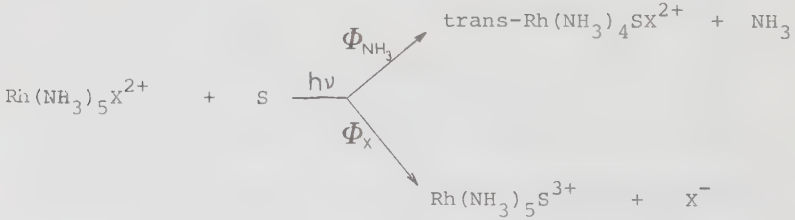
Dieser Triplettzustand wird, wie in Abb. 1.3. gezeigt, aus durch Einstrahlung in die Ligandenfeldbanden gebildeten Singulettzuständen über intersystem-crossing erzeugt. Die Quantenausbeute oder Wahrscheinlichkeit für das intersys-

tem-crossing liegt, wie die Energieübertragungsexperimente zeigen, nahe bei 1.

Diese Vorstellungen sind heute allgemein akzeptiert und bilden die Grundlage für die Interpretation von Meßergebnissen über das photochemische Reaktionsverhalten von Rhodium(III)amminkomplexen.

Das photochemische Reaktionsverhalten des $Rh(NH_3)_6^{3+}$-Komplexes ist notwendigerweise eindeutig, da nur sechs identische NH_3-Liganden zur Substitution verfügbar sind, von denen lediglich einer labilisiert wird. Das Reaktionsprodukt ist daher $Rh(NH_3)_5H_2O^{3+}$, wenn als Lösungsmittel Wasser verwendet wird.

Halogenopentaamminrhodium(III)-Komplexe reagieren bei Einstrahlung in die Ligandenfeldbanden nach folgendem Schema:



X = Cl, Br, I S = H_2O, Formamid, DMSO, DMF

Reaktionsprodukte mit cis-Konfiguration wurden bisher nicht beobachtet. Die zugehörigen Quantenausbeuten für S = H_2O und bei der Bestrahlungswellenlänge λ_{irr} sind

in Tabelle 1.1 aufgeführt.

Komplex	λ_{irr} [nm]	Φ_X	Φ_{NH_3}	Lit.
$Rh(NH_3)_6^{3+}$	313	-	0,07	/8/
$Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$	366	0,18	$\leqslant$ 0,02	/9/
$Rh(NH_3)_5Br^{2+}$	366	0,02	0,18	/9/
$Rh(NH_3)_5I^{2+}$	420	< 0,001	0,87	/10/

Tabelle 1.1.: Photochemische Quantenausbeuten für die Photoaquotisierungsreaktionen einiger Halogenopentaamminrhodium(III)-Komplexe bei T = 298 K.

Man erkennt, daß in der Reihe Cl, Br, I die Quantenausbeuten für die Substitution des Halogenidliganden abnehmen, während diese für NH_3 stark zunehmen.

Photochemische Quantenausbeuten allein sagen jedoch relativ wenig über das Reaktionsverhalten angeregter Zustände aus. Erst in Verbindung mit photophysikalischen Messungen, d.h. Messungen der Lumineszenz und deren Abklingzeit erlauben die Untersuchung des dynamischen Verhaltens angeregter Zustände und damit die Bestimmung ab-

soluter Geschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Desaktivierungsprozesse. Die Lebensdauer τ [1)] ist nämlich über Gleichung (1.1) mit der photochemischen Quantenausbeute verknüpft. Unter der Annahme, daß $\Phi_{isc} = 1$, läßt sich k_p ermitteln, denn $\tau = (k_p + k_n + k_r)^{-1}$.

Lange Zeit jedoch waren der Kombination von Photophysik und Photochemie im Bereich der Komplexverbindungen Grenzen von der Art gesetzt, daß infolge der kurzen Lebensdauern der angeregten Zustände keine photophysikalischen Messungen bei der Temperatur möglich waren, unter der üblicherweise Photochemie betrieben wird. Lebensdauerbestimmungen aus Lumineszenzdaten beschränkten sich auf Temperaturen um 100 K, bei denen die Komplexe selbst wiederum nicht photoreaktiv sind /5, 11/.

Erst in letzter Zeit ist es, aufgrund verbesserter Puls-Laser-Techniken, möglich geworden, Lumineszenzmessungen im Subnanosekundenbereich vorzunehmen. Damit konnten nun auch die Lebensdauern der angeregten Zustände zahlreicher Rhodium(III)-Komplexe, auch bei Raumtemperatur, bestimmt werden /9,12,13,14/.

FORD et. al. /9/ kombinierten erstmals von ihnen ermittelte Werte für die Lebensdauern der Triplettzustände von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ und $Rh(NH_3)_5Br^{2+}$ in H_2O bei 298 K mit den entsprechenden Werten der photochemischen Quantenausbeuten. Es wurden Geschwindigkeitskonstanten für die che-

1) Mit der Lebensdauer τ ist hier stets die "wahre" Lebensdauer des angeregten Zustands = Σk_{des}^{-1} gemeint /55/.

mische Weiterreaktion des angeregten Zustandes ermittelt, die in der Größenordnung von 10^6 s^{-1} liegen. Die photochemische Reaktion dieser Komplexe ist also um den Faktor 10^{14} schneller als die entsprechende thermische Reaktion.

Kurz darauf wurde von der gleichen Arbeitsgruppe die Lösungsmittelabhängigkeit der Photosolvolysereaktion des $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ sowie dessen Lumineszenzverhalten in den entsprechenden Lösungsmitteln, unter Verwendung von Puls-Lasertechniken, veröffentlicht /15/. Als Lösungsmittel kamen Formamid, Methanol, Dimethylsulfoxid und N,N-Dimethylformamid zur Verwendung.

Man fand, daß die photochemischen Quantenausbeuten beider möglicher Reaktionswege (siehe Schema auf S.12) vom Lösungsmittel abhängig sind. Die kombinierte Analyse von Quantenausbeuten und Lebensdauermessungen ergab das Resultat, daß lediglich die Geschwindigkeitskonstante für die Solvolyse des Chloridliganden signifikant vom Lösungsmittel beeinflußt wird. Diese Geschwindigkeitskonstanten weisen zudem eine gute Korrelation mit der freien Solvatationsenthalpie des Cl^--Ions in dem betreffenden Lösungsmittel auf.

Die Anwendung der Hochdrucktechnik zur Erforschung von Reaktionsmechanismen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie ist inzwischen ein wichtiges Werkzeug in der Hand des experimentell arbeitenden Chemikers geworden. Zahlreiche Orginalarbeiten und Übersichtsartikel, von denen hier

nur wenige aufgeführt werden können, geben hiervon Zeugnis /16,17,18,19/.

Auch auf dem Gebiet der Photochemie von Komplexverbindungen existieren bereits Berichte über reaktionsmechanistische Untersuchungen unter Verwendung von hohem Druck. Es handelt sich dabei um Arbeiten über Photosubstitutionsreaktionen verschiedener Cr(III)- und Co(III)-Komplexe /20,21,22/, sowie der Photoaquotisierungsreaktion von $Fe(CN)_6^{4-}$ /23/ und Photosubstitutions- und Photoisomerisierungsreaktionen verschiedener Tetraamminrhodium(III)-Komplexe /24/.

Auch auf dem Gebiet der durch Licht induzierten Ladungsübertragungsprozesse wurde bereits unter Verwendung der Hochdrucktechnik gearbeitet /25/. Schließlich wurden auch schon Lumineszenz- und Lebensdauermessungen an einigen Komplexverbindungen unter Druck vorgenommen /26/.

In den genannten Veröffentlichungen wird über die Druckabhängigkeit der photochemischen Quantenausbeute analog zu dem in der "normalen" Kinetik üblichen Verfahren, d.h. durch Auftragen des Logarithmus der Quantenausbeute gegen den Druck, ein Aktivierungsvolumen ermittelt, das als Kriterium zur Interpretation des Reaktionsmechanismus herangezogen wird. Aktivierungsvolumina, die sich nicht auf die Quantenausbeute, die ja selbst eine Kombination verschiedener Geschwindigkeitskonstanten ist, sondern auf die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion, die vom angeregten Zustand ausgeht beziehen, ergeben sich jedoch nur aus Messungen von photochemischer Quantenausbeute und Lebensdauer unter Druck und unter vergleich-

baren Bedingungen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, durch Messungen photochemischer Quantenausbeuten unter hohem Druck und unter Verwendung photophysikalischer Daten, die im Rahmen der Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. P.C. FORD, University of California, Santa Barbara/USA zustande gekommen sind, die gewünschten Aktivierungsvolumina, die sich auf Geschwindigkeitskonstanten photochemischer Reaktionsschritte beziehen, zu ermitteln.

Dieses erstmals durchgeführte Verfahren sollte einen tieferen Einblick in Reaktionsmechanismen der angeregten Zustände von Übergangsmetallkomplexen ermöglichen. Insbesondere sollte die Frage, nach welchem Mechanismus die eigentliche photochemische Reaktion abläuft, einer Klärung näher gebracht werden.

Als Modellsubstanzen wurden verschiedene Halogenoammin-Rhodium(III)-Komplexe ausgewählt.

2. Experimenteller Teil

2.1. Darstellung der Komplexverbindungen

$[Rh(NH_3)_6](ClO_4)_3$

wird aus dem Chlorid /27/ durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünnter $HClO_4$ erhalten.

$[Rh(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$

wird dargestellt, indem eine Lösung von $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ langsam bei ca. 80 °C mit etwa dem gleichen Volumen konzentrierten Ammoniaks versetzt wird. Nach halbstündigem Kochen und Erkaltenlassen der Lösung kann der Aquokomplex mit $HClO_4$ ausgefällt werden /28/.

$[Rh(NH_3)_5Cl](ClO_4)_2$

erhält man nach einer Methode von Osborn et. al. /29/ aus Rhodiumtrichlorid und Ammoniaklösung. Das so gewonnene Chlorid wird noch zweimal aus verdünnter $HClO_4$ umkristallisiert.

$[Rh(NH_3)_5Br](ClO_4)_2$ und $[Rh(NH_3)_5I](ClO_4)_2$

Die Darstellung erfolgt , wie in der Literatur /30/ beschrieben aus $[Rh(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$ und NaBr bzw. NH_4I.

---

1) Rhodiumtrichlorid wurde dankenswerterweise von der Firma Degussa, Frankfurt am Main kostenlos zur Verfügung gestellt.

Die Diacidotetraamminkomplexe trans-$[Rh(NH_3)_4X_2](ClO_4)$
mit X = Cl, Br, I
werden nach Poe und Twigg /31/ unter Verwendung von $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ als Ausgangssubstanz hergestellt.

trans-$[Rh(NH_3)_4(H_2O)X](S_2O_6)$
mit X = Cl, Br
werden nach Skibsted et. al. /32/ aus den entsprechenden Diacidokomplexen durch teilweise Hydrolyse mit $AgClO_4$ und Fällen mit $Na_2S_2O_6$ erhalten.

trans-$[Rh(NH_3)_4(H_2O)I](S_2O_6)$
kann ebenfalls wie vorstehend aus trans-$[Rh(NH_3)_4I_2](ClO_4)$ dargestellt werden /33/. Die Darstellung gelingt auch nach einer photochemischen Methode:

514 mg (1mmol) $[Rh(NH_3)_5I](ClO_4)_2$ werden in etwa 15 ml Wasser von 70 °C gelöst und mit Licht von einer Quecksilber Hochdrucklampe (Osram HBO 100/2), dessen UV-Anteil mit einem Kantenfilter (Oriel 5125) herabgemindert wurde, unter Rühren bestrahlt. Während der Photolyse wird der pH-Wert durch mehrmaliges Zutropfen von $HClO_4$ stets im sauren Bereich gehalten. Die Bestrahlung wird fortgesetzt, bis im UV/vis-Spektrum der Photolyselösung keine Änderungen mehr registriert werden können . Die so erhaltene tiefrote Lösung wird von einer kleinen Menge eines braunen Niederschlages,der im Wesentlichen aus trans-$Rh(NH_3)_4I_2$-(ClO_4) besteht, abfiltriert und mit 10 ml einer gesättigten Lösung von $Na_2S_2O_6$ in 50 %-igem Ethanol versetzt. Nach mehrstündigem Stehenlassen im Kühlschrank scheiden

sich große, dunkelrote Kristalle der gewünschten Substanz ab, die mit wenig Wasser, dann mit Ethanol und Ether gewaschen werden. Nach Trocknen bei 60 °C über P_2O_5 verbleiben 350 mg, entsprechend 74 % der Theorie.

trans-$[Rh(NH_3)_4ClI](ClO_4)$

238 mg (0,5 mmol) von trans-$[Rh(NH_3)_4(H_2O)I](S_2O_6)$ werden in 15 ml Wasser gelöst und bei etwa 40 °C mit 2 ml konz. HCl versetzt. Nach 2 Stunden wird der entstandene Komplex mit $HClO_4$ ausgefällt. Das ausgefallene ziegelrote Pulver wird mit Ethanol und Ether gewaschen getrocknet und aus wenig heißer verdünnter $HClO_4$ umkristallisiert. Ausbeute 214 mg entsprechend 81 % der Theorie.

$[Rh(NH_3)_5DMF](BF_4)_3$

wird nach /56/ aus dem Aquokomplex durch erhitzen bei 80 °C in Dimethylformamid und anschließendes Fällen mit HBF_4 erhalten.

$[Rh(NH_3)_5DMSO](ClO_4)_3$

wird analog zu der Vorschrift für den DMF-Komplex hergestellt /15/. Die Fällung erfolgt mit verdünnter $HClO_4$.

$[RH(NH_3)_5FMA](ClO_4)_3$

Die Darstellung erfolgt nach /15/ durch Photolyse einer Lösung von $[Rh(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$ in Formamid bei 313 nm.

trans-$[Rh(NH_3)_4(DMSO)Cl](ClO_4)_2$

wird ebenfalls nach /15/ durch Photolyse einer Lösung von trans-$[Rh(NH_3)_4(H_2O)Cl](ClO_4)_2$ in DMSO dargestellt.

$[trans\text{-}Rh(NH_3)_4SCl](ClO_4)_2$

mit S = DMF bzw. FMA

341 mg $trans\text{-}[Rh(NH_3)_4Cl_2](ClO_4)$ (1 mmol) wird in ca. 1 ml N,N-Dimethylformamid bzw. Formamid gelöst und eine Lösung von 218 mg getrocknetem $AgClO_4$ (1.05 mmol) in dem gleichen Lösungsmittel zugegeben. Die Mischung wird drei Stunden auf 60 °C erhitzt, wobei sich ein grauer Niederschlag bildet (AgCl). Von diesem wird abfiltriert und das Filtrat mit ca. 8 ml Ethanol (30 %ig) verdünnt. Diese Lösung wird unter Rühren und Kühlen mit Eis tropfenweise mit $HClO_4$ versetzt, worauf sich ein gelber Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert. Das Produkt wird noch zweimal auf die gleiche Weise aus DMF bzw. FMA umgefällt. Die Ausbeute betrug für S= DMF 225 mg entsprechend 47 % der Theorie, für S = FMA 176 mg entsprechend 39 % der Theorie.

Die Ergebnisse der Elementaranalysen, die im analytischen Labor der Firma HOECHST AG durchgeführt wurden, sind für die einzelnen Komplexe in Tabelle 2.1., deren UV-Daten in Tabelle 2.2. zusammengefaßt.

Tab. 2.1. Elementaranalysen verschiedener Rh(III)amminkomplexe

Komplex	Zusammensetzung in Gewichtsprozenten in Klammern, die berechneten Werte
$[Rh(NH_3)_6](ClO_4)_3$	H: 3,4 (3,6); Cl: 20,7 (21,1); N: 16,1 (16,7)
$[Rh(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$	H: 3,2 (3,4); Cl: 21,0 (21,1); N: 13,0 (13,9)
$[Rh(NH_3)_5Cl](ClO_4)_2$	H: 3,6 (3,6); Cl: 25,4 (25,2); N: 16,4 (16,6)
$[Rh(NH_3)_5Br](ClO_4)_2$	H: 3,3 (3,2); Br: 16,7 (17,1); Cl:15,5 (15,2); N: 14,8 (15,0)
$[Rh(NH_3)_5I](ClO_4)_2$	H: 2,9 (2,9); Cl: 12,4 (13,4); N: 13,6 (13,6); I: 25,0 (24,7)
trans-$[Rh(NH_3)_4Cl_2](ClO_4)$	H: 3,3 (3,6); Cl: 30,8 (31,2); N: 16,3 (16,4)
trans-$[Rh(NH_3)_4Br_2](ClO_4)$	H: 2,8 (2,8); Br: 36,2 (37,1); Cl:8,8 (8,2); N: 13,1 (13,0)
trans-$[Rh(NH_3)_4I_2](ClO_4)$	H: 2,3 (2,3); Cl: 5,6 (6,8); I: 48,3 (48,4); N: 10,7 (10,7)

Tab. 2.1. Fortsetzung

trans-$[Rh(NH_3)_4(H_2O)Cl](S_2O_6)$	H: 3,6 (3,7); Cl: 9,4 (9,2) ; N: 14.9 (14,6); S: 15,8 (16,7)
trans-$[Rh(NH_3)_4(H_2O)Br](S_2O_6)$	H; 3,1 (3,3); Br: 18,7 (18,6); N: 13,O (13,1); S: 14,4 (14,9)
trans-$[Rh(NH_3)_4(H_2O)I](S_2O_6)$	H: 2,9 (3,O); I: 27,O (26,7); N: 11,8 (11,8); S: 13,7 (13,5)
trans-$[Rh(NH_3)_4ClI](ClO_4)$	H: 2,7 (2,8); Cl: 15,9 (16,4); I: 29,6 (29,3); N: 13,1 (13,O)
$[Rh(NH_3)_5DMF](BF_4)_3$	C: 7,1 (6,9); H: 4,1 (4,3); N: 16,1 (16,1)
$[Rh(NH_3)_5DMSO](ClO_4)_3$	C: 3,4 (4,3); H: 3,5 (3,8); Cl: 18,8 (18,8); N: 12,7 (12,4)
$[Rh(NH_3)_5FMA](ClO_4)_3$	C: 1,6 (2,3); H: 3,4 (3,4); Cl: 2o,6 (2O,O); N: 16,O (16,2)
trans-$[Rh(NH_3)_4(DMF)Cl](BF_4)_2$	C: 7,8 (7,9); H: 4,1 (4,2); B: 4,5 (4,8); F: 33,2 (33,5) N: 15,9 (15,5)
trans-$[Rh(NH_3)_4(DMSO)Cl](ClO_4)_2$	C: 4,8 (5,O); H: 3,7 (3,8); Cl: 22,2 (22,O); N: 11,6 (11,6) S: 6,1 (6,6)
trans-$[Rh(NH_3)_4(FMA)Cl](ClO_4)_2$	C: 1,9 (2,7); H: 3.3 (3,4); Cl: 22,9 (23,6); N: 15,7 (15,5)

Tab. 2.2. UV-Daten einiger Rh(III)amminkomplexe. Als Lösungsmittel wurde Wasser verwendet, falls nicht anders angegeben.

Komplex	diese Arbeit λ_{max}[nm], ε[l mol^{-1}cm^{-1}]	Literaturzitat λ_{max}[nm], ε [l mol^{-1}cm^{-1}]	
$[Rh(NH_3)_6](ClO_4)_3$	254, 102 308, 132	255, 101 305, 134	/8/
$[Rh(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$	262, 96 315, 108	263, 95 315, 106	/57/
$[Rh(NH_3)_5Cl](ClO_4)_2$	276, 115 347, 105	277, 103 349, 100	/58/
$[Rh(NH_3)_5Br](ClO_4)_2$	360, 120	359, 122 424, 25	/58/
$[Rh(NH_3)_5I](ClO_4)_2$	276, 3230 417, 284	278, 3200 416, 270	/58/
trans-$[Rh(NH_3)_4Cl_2](ClO_4)$	293, 95 416, 85	293, 85 415, 74	/31/
trans-$[Rh(NH_3)_4Br_2](ClO_4)$	441, 132	441, 111	/31/
trans-$[Rh(NH_3)_4I_2](ClO_4)$	470, 315	471, 288	/31/

Tab. 2.2. Fortsetzung

trans-$[Rh(NH_3)_4(H_2O)Cl](ClO_4)_2$	284, 114 390, 54	284, 114 389, 55	/32/
trans-$[Rh(NH_3)_4(H_2O)Br](ClO_4)_2$	253, 561 406, 59 ; 465, 36 sh	255, 560 406, 62 ; 466, 38 sh	/32/
trans-$[Rh(NH_3)_4(H_2O)I](ClO_4)_2$	296, 1480 486, 231	487, 260	/33/
trans-$[Rh(NH_3)_4ClI](ClO_4)$	450, 164 sh 496, 251	---	
$[Rh(NH_3)_5DMF](BF_4)_3$ a)	323, 214	323, 216	/15/
$[Rh(NH_3)_5DMSO](ClO_4)_3$ b)	327, 127	326, 103	/15/
$[Rh(NH_3)_5FMA](ClO_4)_3$ c)	320, 149	266, 107 319, 116	/15/
trans-$[Rh(NH_3)_4(DMF)Cl](ClO_4)_2$ a)	392, 111	286, 132 392, 88	/15/
trans-$[Rh(NH_3)_4(DMSO)Cl](ClO_4)_2$ b)	405, 71	405, 73	/15/
trans-$[Rh(NH_3)_4(FMA)Cl](ClO_4)_2$ c)	388, 70	---	

a) in N,N-Dimethylformamid

b) in Dimethylsulfoxid

c) in Formamid

2.2. Die Bestrahlungsapparatur

Die Photolysen wurden in einer neuartigen Hochdruckzelle nach Dr. R. SCHMIDT /35/ durchgeführt. Konstruktionsmerkmale sind eine Abdichtung der Fenster mittels Deltaringen, wodurch trotz der großen lichten Fensterweite von 8 mm eine Druckstabilität von bis zu 2000 atm erreicht werden konnte. Die Hochdruckzelle befindet sich in einem geschwärzten Gehäuse über einem Magnetrührer (IKA Combimag RCH) und kann mittels eines Thermostaten (Haake Nk 22) auf $\pm$ 0,2 ^{o}C genau temperiert werden.

Die zu photolysierenden Lösungen werden in eine sogenannte "pillbox"-Küvette von 3,00 $\pm$ 0,01 ml Volumeninhalt (bei Normaldruck) eingefüllt /36/. In der Küvette befindet sich ein mit Teflon beschichteter Magnetrührkern (2 x 6 mm Größe).

Licht bzw. UV-Strahlung der gewünschten Wellenlänge wird mit Hilfe von Interferenzfiltern (Oriel) aus dem Spektrum einer Quecksilber-Höchstdrucklampe (Osram HBO 100/2), die sich in einem Lampengehäuse (Oriel) befindet, herausgefiltert. Der Lichtstrahl wird durch einen Kollektor auf eine Lochblende fokussiert und das Bild dieser Blende mittels einer Quarzlinse in die Küvette, die sich in der Hochdruckzelle befindet, abgebildet.

Die Lichtintensität wird mit einer hinter der Hochdruckzelle angeordneten, geeichten Photodiode PIN 25, die mit einem Meßverstärker verbunden ist, gemessen /37/. Der Ausgang des Meßverstärkers ist mit einem Analogschreiber verbunden.

Die Stabilität des Lichtflusses wird mit einem optischen Feedbacksystem verbessert:

Mit einem Strahlenteiler wird eine geringe Lichtmenge vor Eintritt in die Hochdruckzelle ausgespiegelt und auf eine Photodiode abgebildet. Das von der Photodiode ausgehende elektrische Signal wird über die optische Feedbackeinheit TX 7 und der Stromversorgung M 302 der Firma PRA dazu benutzt , die Versorgungsspannung der Lampe entsprechend etwa auftretender Lichtschwankungen nachzuregeln. Hierdurch ist es möglich , Rauschen und Drift des Lichtflusses erheblich zu reduzieren.

Ein Blockdiagramm des optischen und elektronischen Teils ist in Abb. 2.1 wiedergegeben.

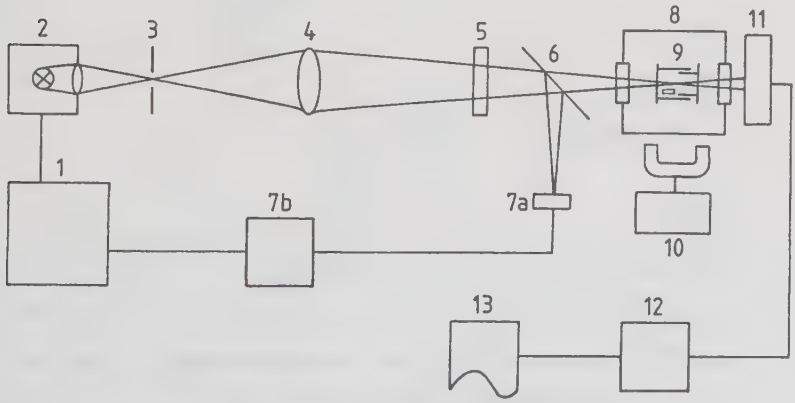


Abb. 2.1. Optischer und elektronischer Teil der Photolyseapparatur; es bedeuten:
1)Spannungsversorgung; 2) Lampe mit Gehäuse; 3)Lochblende; 4) Quarzlinse; 5) Interferenzfilter; 6) Strahlenteiler; 7a)Photodiode mit 7b) Feedbackeinrichtung; 8) Hochdruckzelle; 9) pillbox-Küvette; 10) Magnetrührer; 11) geeichte Photodiode; 12) Meßverstärker; 13) Analogschreiber

Der Aufbau des Hochdruckteils erfolgte in der bewährten Weise mittels einer Spindelpresse zur Druckerzeugung und einer Trennzelle mit Teflonbalg zwischen den Öl- und Wasserkreisläufen (siehe Abb. 2.2).

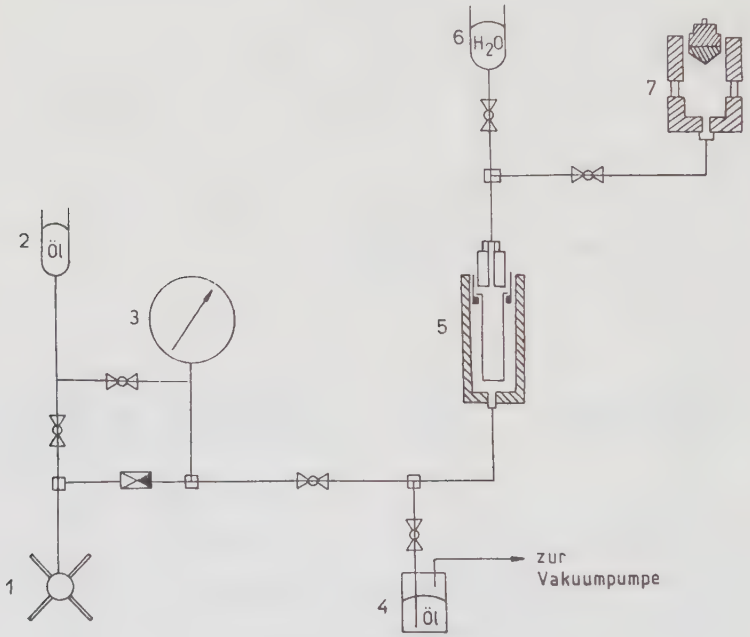


Abb. 2.2.: Hochdruckteil der Photolyseapparatur; es bedeuten:
1) Spindelpresse zur manuellen Druckerzeugung;
2) Öl-Vorratsbehälter; 3) Manometer; 4) Öl-Absauggefäß; 5) Trennzelle mit Teflonhülse zwischen Öl- und Wasserteil der Anlage; 6) Wasser-Vorratsbehälter; 7) Hochdruckzelle

2.3. Bestimmung der Quantenausbeute

Die Quantenausbeute ist durch das Verhältnis des Reaktionsumsatzes Δn (in mol) zur Anzahl der vom Edukt absorbierten Quanten (in Einstein) bestimmt:

$$\Phi = \frac{\Delta n}{Q_{abs}} \qquad (2.1)$$

Substituiert man in Gl. (2.1.) den Reaktionsumsatz Δn durch die Konzentrationsänderung Δc und die absorbierte Lichtmenge durch den absorbierten Photonenfluß I_{abs}, so ergibt sich:

$$\Phi = \frac{\Delta c \quad V}{\int I_{abs} \, dt} \qquad (2.2)$$

Unter der Annahme, daß sich der vom Photolyten absorbierte Photonenfluß im Laufe der Bestrahlung nicht wesentlich ändert, kann man das Integral in Gl. (2.2) ersetzen. Man gelangt so zu einer Beziehung für die Quantenausbeute, in der vier zu bestimmende Parameter vorkommen:

$$\Phi = \frac{\Delta c \quad V}{I_{abs} \quad \Delta t} \qquad (2.3)$$

2.3.1. Bestimmung des absorbierten Licht- oder Photonenflusses

Zur Messung des Photonenflusses wurde eine geeichte Photodiode verwendet, die, hinter der Meßzelle postiert, den eingestrahlten Lichtfluß vor bzw. während der Bestrahlung mißt. Den absorbierten Photonenfluß I_{abs} errechnet man prinzipiell bei Kenntnis der Transmission T der Lösung , die sich aus dem eingestrahlten Lichtfluß I_o und dem durchgelassenen Lichtfluß I_d ergibt, zu:

$$I_{abs} = I_o - I_d \qquad (2.4)$$

$$I_{abs} = I_o \ (1 - T) \qquad (2.5)$$

Die Verhältnisse sind in der Realität nicht ganz so einfach. Durch Reflexionen an den verwendeten Filtern und Fenstern, sowie an der Photodiode kann der tatsächlich absorbierte Photonenfluß erheblich von dem mit Gl. (2.5) errechneten abweichen. Es ist daher nötig, eine Lichtbilanz aufzustellen, in der alle möglichen Reflexionen an den verschiedenen Grenzflächen berücksichtigt werden.

Dieses Verfahren ist bei ANGERMANN /38/ bereits beschrieben, so daß hier lediglich das Ergebnis aufgeführt werden soll. Der absorbierte Photonenfluß in Abhängigkeit von der Transmission T und des durchgelassenen Lichtflusses I_d ergibt sich nach folgender, für die in Abb. 2.1.

beschriebenen Apparatur spezifischen Formel:

$$I_{abs} = I_d \frac{(1-T)\left[1+R_1T+(1-R_1)^2TR_{FO}(1+TR_1+(1-R_1)^2R_{IF}T)\right]}{(1-R_1)T\left[1+R_{FO}(R_1+T^2(1-R_1)^2(R_1+R_{IF}(1-R_1)^2))\right]} \quad (2.6.)$$

R_1 = 0,0976 (Summe aus den Reflexionsgraden an einem Fenster = Luft/Saphir und Saphir/Wasser)

R_{FO} = 0,27 (Reflexionsgrad der Photodiode)

R_{IF} = 0,29 (Reflexionsgrad des Interferenzfilters)

Die Gültigkeit von Gl. (2.6.) wurde bei hohen Transmissionen mit dem Heterocoerdianthron-Actinometer /85/ überprüft. Die Anwendbarkeit der Beziehung wurde bestätigt, indem verschieden konzentrierte Lösungen von $Rh(NH_3)_5I^{2+}$ bei 436 nm bestrahlt wurden. Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnte keine Abhängigkeit der Hydrolysequantenausbeute von der Komplexkonzentration festgestellt werden.

Mögliche Fehlerquellen bei der Lichtmessung liegen in etwa auftretendem unkontrollierbarem Streulicht. Durch geeignete Wahl des Durchmessers der Lochblende und durch Verwendung schwarzer Abdeckringe an den Fenstern der Hochdruckzelle kann diese Fehlerquelle zurückgedrängt werden. Eine weitere Möglichkeit für das Auftreten von Meßfehlern bei der Bestimmung des Lichtflusses kann in der Verschmutzung des Wassers in der Hochdruckzelle durch Staub oder Öl aus dem Hochdruckteil der Anlage liegen. In der Tat läßt sich manchmal feststellen, daß nach einer langandauernden Photolyse die Lichtintensität, die hinter der Hoch-

druckzelle gemessen wird, geringfügig niedriger als zuvor ist. Der Fehler der Eichfaktoren der Photodiode ist 4%.

Insgesamt sollte der zufällige Fehler bei der Bestimmung der absorbierten Lichtmenge nicht größer als 5% sein.

2.3.2. Bestimmung des Reaktionsumsatzes

Der Gesamtreaktionsumsatz einer Photoreaktion ist gleich der Summe aller Einzelumsätze, also der Summe aller Konzentrationen der Produkte multipliziert mit dem Volumen der bestrahlten Probe. Auf unser Reaktionsschema auf S.12 übertragen, bedeutet dies, daß man zur Berechnung der Quantenausbeuten der beiden Reaktionswege entweder die Konzentrationen der freigesetzten Liganden (X^- bzw. NH_3) oder die,der bei der Solvolyse neu entstandenen Komplexionen, bestimmen muß.

Beide Methoden sind anwendbar und sollen im folgenden vorgestellt werden.

2.3.2.1. Die pH-Methode /39/

In saurer, wässriger Lösung folgt auf die Freisetzung eines Ammoniakmoleküls sofort eine Protonierung zum Ammoniumion:

$$NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O \qquad (2.7)$$

Diese Reaktion führt zu einer Zunahme des pH-Wertes der Lösung, der nach folgender Beziehung mit dem Reaktionsumsatz verknüpft ist:

$$c_{NH_4^+} = (1-10^{-\Delta pH})\, c^{o}_{H_3O^+} \qquad (2.8)$$

$$c_{NH_4^+} = 10^{-pH^o} - 10^{-pH^1} \qquad (2.9)$$

pH^o , pH^1 = pH-Werte vor bzw. nach der Bestrahlung

$c^{o}_{H_3O^+}$ = Säurekonzentration vor der Bestrahlung

Die pH-Messung erfolgte mit einer Mikro-Einstabmeßkette (Ingold) in Verbindung mit dem Ionenmeter pMX 500 (WTW).

Die Steilheit der Elektrode wurde vor jeder Messreihe gegen Standardpuffer neu bestimmt. Die Messungen wurden in 1 cm Quarzküvetten unter Rühren mit einem teflonbeschichteten Magnetrührkern vorgenommen.

Die Genauigkeit der mit der pH-Methode erhaltenen Konzentrationen ist sehr hoch. Die Meßgenauigkeit des verwendeten Ionenmeters beträgt ± 0,001 pH-Einheiten.

Die Höhe der durch die Freisetzung von NH_3 bewirkten pH-Änderung ist zudem umso größer, je höher der pH-Wert der Lösung ist, so daß man mit der Anfangssäurekonzentration in der Lösung die Genauigkeit der Messung beeinflussen kann. Zu beachten ist jedoch, daß zu keiner Zeit der Photolyse die Lösung alkalisch werden darf, da sonst das Gleichgewicht in Gl.(2.7) nach links verschoben wird.

Der Meßfehler für bei der Photolyse freigesetztes NH_3 kann als unter 2% liegend abgeschätzt werden.

2.3.2.2. Bestimmung von Halogenid

Die Bestimmung des im konkurrierenden Reaktionsweg freigesetzten Halogenids erfolgt nach Zugabe des gleichen Volumens einer 0,2-molaren $NaNO_3$-Lösung zur Einstellung einer konstanten Ionenstärke in der photolysierten Probe mit Hilfe entsprechender ionenselektiver Elektroden (Ingold). Als Bezugselektrode dient eine Kalomelelektrode mit einer konzentrierten KNO_3-Lösung als Brückenelektrolyt. Die Steilheit der Elektrode wurde vor jeder Meßreihe mit Hilfe von Halogenidlösungen von bekannter Konzentration neu überprüft. Als Meßmethode wurde bevorzugt die Direktpotentiometrie, bei geringen Halogenidkonzentrationen gegebenenfalls ein Aufstockverfahren verwendet /40/.

Die Genauigkeit der Methode ist abhängig von der zu messenden Konzentration des jeweiligen Ions. Der lineare Bereich der Elektrode, d.h. der Bereich, in dem das von der Elektrode erzeugte Potential (EMK) proportional zum Logarithmus der betreffenden Ionenkonzentration ist, gestaltet sich für verschiedene ionenselektive Elektroden unterschiedlich. Laut Angabe des Herstellers (Ingold) reicht dieser Bereich für Chlorid bis 5×10^{-4} mol l^{-1}, bei Bromid bis 10^{-6} mol l^{-1} und für Iodid bis 10^{-9} mol l^{-1}. Innerhalb dieses Bereiches sollten sich Konzentrationen des entsprechenden Halogenidions mit Fehlern von kleiner als 2% bestimmen lassen.

2.3.2.3. Die spektralphotometrische Methode

Die spektralphotometrische Auswertmethode nutzt die unterschiedlichen Lichtabsorptionseigenschaften des Ausgangskomplexes und der bei der Photoreaktion entstandenen Produktkomplexe aus. Durch die bei der Bestrahlung entstandenen Stoffumwandlungen ändert sich das UV-Spektrum der Probe in für die jeweilige Produktverteilung charakteristischer Weise.

Für die Extinktion einer Probe gilt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz vor und nach der Bestrahlung, wenn die Messung in Küvetten von 1 cm Schichtdicke vorgenommen wird:

$$t = t_o : \quad E(t_o) = \epsilon_1 \, c_1(t_o) \tag{2.10}$$

$$t = t_1 : \quad E(t_1) = \epsilon_1 \, c_1(t_1) + \epsilon_2 \, c_2(t_1) + \epsilon_3 \, c_3(t_1) \tag{2.11}$$

Index 1 steht für den Eduktkomplex
Index 2 bzw. 3 stehen für die beiden Produktkomplexe

Mißt man nun in einem Zweistrahlspektralphotometer[1)] das Spektrum der bestrahlten Lösung, gegen eine unbestrahlte Dunkelprobe der gleichen Lösung, so erhält man ein sogenanntes Differenzenspektrum /41/.

$$\Delta E = E(t_1) - E(t_o) \tag{2.12}$$

$$\Delta E = \Delta\epsilon_2 \, c_2(t_1) + \Delta\epsilon_3 \, c_3(t_1) \tag{2.13}$$

---

1 Alle Spektren wurden mit einem Perkin Elmer 555 aufgenommen.

mit

$$\Delta\varepsilon_2 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$$

$$\Delta\varepsilon_3 = \varepsilon_3 - \varepsilon_1$$

wird nur die Entstehung eines Produktes beobachtet, vereinfacht sich Gl. (2.13.) zu:

$$\Delta E = \Delta\varepsilon_2 \, c_2(t_1) \qquad (2.14)$$

Die Auswertung von Differenzenspektren besitzt gegenüber der Auswertung üblicher Absorptionsspektren den Vorteil, daß sich hier der Einfluß einer eventuell auftretenden thermischen Konkurrenzreaktion des Eduktkomplexes nicht bemerkbar macht.

Führt man Extinktionsmessungen bei n Wellenlängen durch, so lassen sich n Gleichungen der folgenden Form aufstellen:

$$\Delta E_n = \Delta\varepsilon_{2n} \, c_2 + \Delta\varepsilon_{3n} \, c_3 \qquad (2.15)$$

Setzt man voraus, daß die Variablen ΔE_n, die ja als Meßgrößen direkt in Gl. (2.15) eingehen, normalverteilt sind, läßt sich das Gleichungssystem für $n > 2$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate lösen /42/.

Es ergibt sich folgendes lineares Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} c_2\, S_{22} + c_3\, S_{23} &= S_{12} \\ c_2\, S_{23} + c_3\, S_{33} &= S_{13} \end{aligned} \qquad (2.16)$$

hierin bedeuten:

$$S_{12} = \sum(\Delta E_n\, \Delta\varepsilon_{2n}) - \frac{1}{n}\sum\Delta E_n \sum\Delta\varepsilon_{2n} \qquad (2.17)$$

$$S_{13} = \sum(\Delta E_n\, \Delta\varepsilon_{3n}) - \frac{1}{n}\sum\Delta E_n \sum\Delta\varepsilon_{3n} \qquad (2.18)$$

$$S_{22} = \sum(\Delta\varepsilon_{2n})^2 - \frac{1}{n}(\sum\Delta\varepsilon_{2n})^2 \qquad (2.19)$$

$$S_{32} = \sum(\Delta\varepsilon_{2n}\, \Delta\varepsilon_{3n}) - \frac{1}{n}\sum\Delta\varepsilon_{2n}\sum\Delta\varepsilon_{3n} \qquad (2.20)$$

$$S_{33} = \sum(\Delta\varepsilon_{3n})^2 - \frac{1}{n}(\sum\Delta\varepsilon_{3n})^2 \qquad (2.21)$$

Die Lösung des Gleichungssystems (2.16) ergibt direkt die gesuchten Konzentrationen der beiden Produktkomplexe.

Die Genauigkeit der Methode ist abhängig von dem Konzentrationsverhältnis der beiden Produktkomplexe zueinander und von den Unterschieden in den molaren Extinktionskoeffizienten sowohl zwischen Edukt und Produkten, als auch zwischen denen der Produkte selbst.
Sind diese Unterschiede sehr klein, so erhält man bei üblichem Reaktionsumsatz zu geringe spektrale Änderungen, und daraus resultierend einen hohen Fehler in der Konzentration des betreffenden Produktes.

Sind die Quantenausbeuten der beiden Reaktionswege sehr unterschiedlich, so resultieren im gleichen Verhältnis unterschiedliche Konzentrationen der entsprechenden Produktkomplexe. Dies führt dazu, daß im resultierenden Differenzenspektrum der Gehalt an Information über die Konzentration des in geringerer Menge vorliegenden Komplexes mit einem großen Fehler behaftet ist, während die Konzentration des Hauptprodukts in hoher Genauigkeit errechnet wird. Dieser Effekt wird bei Werten für das Konzentrationsverhältnis von größer als ca.10 sehr dominant, so daß Fehler in der Konzentration des Nebenproduktes von über 20% keine Seltenheit sind.

Sind beide Produktkomplexe in nicht zu unterschiedlichen Konzentrationen bei der Photolyse entstanden, liefert die Methode der Differenzspektren Werte für die Konzentration, die mit einem Fehler von nicht mehr als 3% behaftet sind.

In den Fällen, in denen der Fehler sehr groß ist, versucht man mittels einer der beschriebenen potentiometrischen Methode die Konzentration des Nebenproduktes zu ermitteln. Leider führt dieser Weg nicht generell zum Erfolg, da der photochemische Reaktionsumsatz wegen des inneren Lichtfiltereffekts relativ klein gehalten werden muß (siehe Fehlerbetrachtung Kapitel 4.1.). Dies führt zu kleinen absoluten Konzentrationen für das freigesetzte Ion wodurch man gezwungen ist, oft an der Grenze der Meßgenauigkeit der entsprechenden ionenselektiven Elektrode zu arbeiten, was sich in relativ großen Fehlern in der Quantenausbeute bemerkbar macht.

2.4. Messung partieller Molvolumina

Partielle Molvolumina wurden in an sich bekannter Weise an einer Präzisionsdichtemeßeinrichtung DMA 02 der Firma Anton Paar bestimmt.

Die Temperatur der Lösung in der Apparatur wurde mittels eines Thermostaten (Tamson) auf 25,000 ± 0,002 °C genau geregelt und mit einem Quarzthermometer (Hewlett-Packard 2801 A) auf 0,001 °C genau gemessen.

Zwischen der Dichte einer Lösung und dem scheinbaren Molvolumen des gelösten Stoffes gilt folgende Beziehung:

$$\Phi = \frac{M_i}{d_o} - \frac{1000\ (d_x - d_o)}{c_i\ d_o} \qquad (2.22)$$

Es bedeuten: Φ das scheinbare Molvolumen

M_i die Molmasse des gelösten Stoffes

c_i dessen Konzentration (mol l^{-1})

d_x bzw. d_o die Dichten von Lösung bzw. des Lösungsmittels (kg l^{-1})

Für verdünnte Lösungen geht im allgemeinen das scheinbare Molvolumen in das partielle Molvolumen ($\bar{V}_i$) über.

Man bestimmt daher das scheinbare Molvolumen bei verschiedenen Konzentrationen. Das gesuchte partielle Molvolumen erhält man durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung.

Partielle Molvolumina einzelner Ionen sind der Messung unmittelbar nicht zugänglich. Es existieren jedoch ver-

schiedene Methoden, die unter Verwendung nicht-thermodynamischer Annahmen, partielle Molvolumina auch einzelner Ionen liefern /43/.

Diese Methoden eignen sich für die Anwendung auf wässrige Lösungen ionisierender Salze. Das partielle Molvolumen des K^+-Ions ist mit Hilfe solcher Methoden zu +4,5 $cm^3\ mol^{-1}$ errechnet worden. Dieser Wert soll im folgenden als Standard benutzt werden /44/.

3. Theoretische Grundlagen

3.1. Kinetik angeregter Zustände

Wie in der Einleitung erwähnt, nimmt man an, daß photochemische Reaktionen von Rhodiumamminkomplexen vom energetisch tiefstliegenden Triplettzustand ausgehen. Dieser Zustand wird über intersystem-crossing aus dem ursprünglich durch direkte Einstrahlung in die Ligandenfeldbanden des Komplexes populierten Singulettzustand erzeugt.

Man nimmt weiterhin an, daß das intersystem-crossing mit der Wahrscheinlichkeit von 1 erfolgt. In diesem Falle vereinfacht sich Gl.(1.1) zu:

$$\Phi_p = \frac{k_p}{(k_p+k_n+k_r)} \qquad (3.1)$$

Für die Abklingzeit der Phosphoreszenz vom Triplettzustand aus, d.h. für dessen Lebensdauer gilt:

$$\tau = (k_p + k_r + k_n)^{-1} \qquad (3.2)$$

Kombiniert man die beiden Ausdrücke miteinander, so kommt man zu einer Beziehung für die Geschwindigkeitskonstante des vom Triplettzustand ausgehenden chemischen Reaktionsschritts

$$\Phi_p = k_p \tau \qquad (3.3)$$

Analog ergibt sich über die Phosphoreszenzquantenausbeute ein Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante der Phosphoreszenz:

$$\Phi_r = k_r \tau \qquad (3.4)$$

Die der Messung nicht direkt zugängliche Quantenausbeute der strahlungslosen Desaktivierung errechnet sich zu:

$$\Phi_n = 1 - \Phi_r - \Phi_p \qquad (3.5)$$

$$\Phi_n = k_n \tau \qquad (3.6)$$

Durch Messung der photochemischen Quantenausbeute und der Abklingzeit der Phosphoreszenz unter vergleichbaren äußeren Bedingungen läßt sich also die Kinetik des angeregten Triplettzustandes beschreiben.

Variiert man nun eine der äußeren Bedingungen, z.B. die Temperatur oder den Druck, so kann man für jede Geschwindigkeitskonstante nach den üblichen Methoden die zugehörigen Aktivierungsparameter, etwa Aktivierungsenergie oder Aktivierungsvolumen bestimmen.

3.2. Aktivierungsvolumina

In der vorliegenden Arbeit soll hauptsächlich von der Druckabhängigkeit photochemischer Reaktionen die Rede sein. Ziel der Untersuchungen ist die Ermittlung der Aktivierungsvolumina, die zu den entsprechenden Reaktionswegen für die Desaktivierung des angeregten Zustandes gehören.

Aus der Kenntnis der Druckabhängigkeiten von Φ_p und τ lassen sich diese mit Hilfe des im folgenden entwickelten Formalismus ableiten.

1. Bei den untersuchten Rhodiumamminkomplexen ist die Geschwindigkeitskonstante der Phosphoreszenz k_r um etwa drei Größenordnungen kleiner als k_n bzw. k_p /9/. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Desaktivierung des

Triplettzustands über Phosphoreszenz ist daher gegenüber den beiden konkurrierenden Desaktivierungswegen zu vernachlässigen

2. Da in den meisten Fällen, in denen das Zentralion von unterschiedlichen Liganden umgeben ist, zwei Photoreaktionen beobachtet werden können, setzt sich die Geschwindigkeitskonstante k_p aus zwei voneinander unabhängigen Geschwindigkeitskonstanten für die entsprechenden Reaktionen zusammen:

$$k_p = k_1 + k_2 \tag{3.7}$$

Es gelten also folgende Beziehungen:

$$\Phi_1 = k_1 \tau \tag{3.8}$$

$$\Phi_2 = k_2 \tau \tag{3.9}$$

$$\tau^{-1} = (k_1 + k_2 + k_n) \tag{3.10}$$

Für die Druckabhängigkeit wird in Anlehnung an das in der thermischen Kinetik übliche Verfahren vorgegangen:

$$\Delta V^{\neq}_{\Phi} = -RT \frac{d \ln \Phi}{dP} \tag{3.11}$$

$$\Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}} = -RT \frac{d \ln \tau^{-1}}{dP} \tag{3.12}$$

Die so berechneten Aktivierungsvolumina werden "scheinbare" Aktivierungsvolumina genannt, da sie sich nicht

auf reine Geschwindigkeitskonstanten, sondern auf Kombinationen aus verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten beziehen, die voneinander unabhängig sind. Trotzdem findet man in allgemeinen, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit ein halblogarithmischer Ansatz im Sinne der Gleichungen (3.11) und (3.12) recht gut erfüllt wird.

Aus Gl. (3.11) folgt durch Kombination mit Gl. (3.8):

$$\Delta V^{\neq}_{\Phi_1} = - RT \frac{d\ln(k_1/\tau^{-1})}{dP} \qquad (3.13)$$

$$\Delta V^{\neq}_{\Phi_1} = - RT \left(\frac{d\ln k_1}{dP} - \frac{d\ln \tau^{-1}}{dP} \right) \qquad (3.13)$$

$$\Delta V^{\neq}_{\Phi_1} = \Delta V^{\neq}_{k_1} - \Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}} \qquad (3.15)$$

Anolog gilt dies auch für k_2. Für die gesuchten Aktivierungsvolumina für die beiden chemischen Reaktionswege vom Triplettzustand aus gilt also:

$$\Delta V^{\neq}_{k_1} = \Delta V^{\neq}_{\Phi_1} + \Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}} \qquad (3.16)$$

$$\Delta V^{\neq}_{k_2} = \Delta V^{\neq}_{\Phi_2} + \Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}} \qquad (3.17)$$

Für das Aktivierungsvolumen der strahlungslosen Desaktivierung $\Delta V^{\neq}_{K_n}$ erhält man mit dem Ausdruck für die entsprechende Quantenausbeute:

$$\Phi_n = 1 - \Phi_1 - \Phi_2 \tag{3.18}$$

$$\Delta V^{\neq}_{K_n} = \Delta V^{\neq}_{\Phi_n} + \Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}} \tag{3.19}$$

$$\Delta V^{\neq}_{K_n} = - RT \frac{d\ln(1-\Phi_1-\Phi_2)}{dP} + \Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}} \tag{3.20}$$

4. Fehlerbetrachtung

Bei der Abschätzung zufälliger Fehler ist zwischen denjenigen der Meßwerte und denen der daraus errechneten Ergebnisse zu unterscheiden. Letztere erhält man aus den Fehlern der Meßwerte durch partielle Differentiation des funktionalen Zusammenhangs zwischen Meßwert und Ergebnis im Sinne des Gausschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes. Der Fehler, mit dem die Meßwerte, die man an einer bestimmten Meßanordnung gewinnt, behaftet sind, wird im allgemeinen vom Gerätehersteller angegeben. Ist dies nicht der Fall, etwa, wenn wie hier, der Großteil der Messungen an einer selbst errichteten Meßanordnung vorgenommen wird, ist man gehalten, die zufälligen Fehler anhand der erhaltenen Meßergebnisse

im Nachhinein abzuschätzen. Eine Voraussage des zu erwartenden Fehlers ist also nur schwer möglich.

Aus diesem Grunde soll hier lediglich versucht werden, anhand erfahrungsgemäßer Fehlergrenzen der Meßwerte, deren Einfluß auf die Genauigkeit der Ergebnisse, wie Quantenausbeuten und Aktivierungsparameter abzuschätzen.

4.1 Der Einfluß des inneren Lichtfiltereffekts

Die Quantenausbeuten bei Photolyse der untersuchten Komplexe sinken mit zunehmender Bestrahlungszeit. Der Grund hierfür liegt in dem sogenannten "inneren Lichtfiltereffekt". Während der Bestrahlung sinkt naturgemäß die Konzentration des Edukts, während im gleichen Maße Produktkomplexe entstehen. Falls diese bei der Bestrahlungswellenlänge ebenfalls absorbieren, wird mit zunehmender Bestrahlungsdauer ein immer größerer Teil der Anregungsenergie nicht mehr vom Edukt, sondern vom Produkt absorbiert und täuscht so eine zu hohe absorbierte Lichtmenge vor.

Dieser Effekt ist bei kleinen Umsätzen wenig ausgeprägt, nimmt jedoch bei Umsätzen > 20% schnell zu.

Gleichung (4.1) beschreibt näherungsweise den Einfluß des inneren Lichtfiltereffektes:

$$\Phi = \Phi_o - \alpha(Q_{abs}/c_o)^2 \qquad (4.1)$$

Es bedeuten:

α = Proportionalitätsfaktor
Φ_o = Quantenausbeute bei $t_{irr} = 0$
c_o = Eduktkonzentration bei $t_{irr} = 0$
Q_{abs} = insgesamt absorbierte Lichtmenge

In Abb. 4.1. ist dieser Effekt anhand der Photohydrolysereaktion des $Rh(NH_3)_6^{3+}$-Ions dargestellt. Da das Reaktionsprodukt $Rh(NH_3)_5H_2O^{3+}$ bei der Anregungswellenlänge von 313 nm ebenfalls absorbiert, ist ein innerer Lichtfiltereffekt zu beobachten.

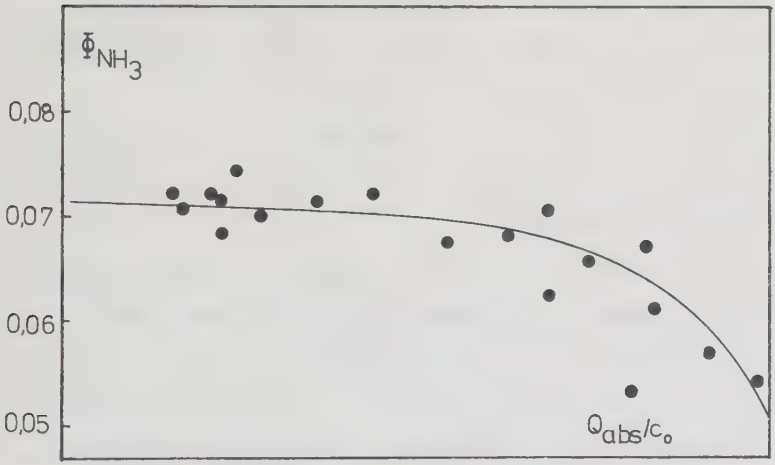


Abb. 4.1: Quantenausbeute der Photohydrolysereaktion von $Rh(NH_3)_6^{3+}$ in Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz.

Extrapoliert man die einzelnen Meßwerte für die Quantenausbeute $(Q_{abs}/c_o) = 0$, so ergibt sich ein Wert für Φ_o, der im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem Mittelwert der Quantenausbeuten für einen Umsatz <20% identisch ist.

Dies gilt für alle in dieser Arbeit untersuchten Komplexe. Eine Extrapolation der gemessenen Quantenausbeuten nach Gl. (4.1) auf $(Q_{abs}/c_o) = 0$ ist daher in der Regel

nicht notwendig.

4.2 . Der Einfluß thermischer Nebenreaktionen

Der Einfluß thermischer Nebenreaktionen ist bei allen untersuchten Systemen vernachlässigbar klein.

Rhodium(III)-Komplexe sind aufgrund der hohen Kristallfeldstabilisierungsenergie gegenüber thermischen Substitutionsreaktionen außergewöhnlich inert /60/.

In Tab. 4.1. sind die Halbwertszeiten für die thermischen Hydrolysereaktionen einiger Rh(III)-amminkomplexe bei Raumtemperatur aufgeführt.

Man sieht, daß innerhalb der Bestrahlungszeit von maximal drei Stunden keine nennenswerte thermische Umsetzung des Eduktkomplexes stattfindet. Dies steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß die optische Dichte von Lösungen der untersuchten Komplexe über lange Zeit konstant bleibt, wenn man diese im Dunkeln aufbewahrt.

Komplex	$k\ [s^{-1}]$	$\tau_{1/2}$ [Jahre]
$Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$	$1{,}5 \times 10^{-8}$	1,5
$Rh(NH_3)_5Br^{2+}$	1.8×10^{-8}	1,2
$Rh(NH_3)_5I^{2+}$	$3{,}4 \times 10^{-9}$	7,0

Tab. 4.1. Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten für die thermischen Hydrolysereaktionen einiger Rhodium(III)-amminkomplexe bei 293 K nach /45/.

4.3. Der Einfluß zufälliger Fehler der Meßwerte auf Quantenausbeute und Aktivierungsparameter

Differentiation von Gl.(2.3) nach den mit Fehlern behafteten, unabhängigen Variablen führt zu folgenden Beziehungen für den Fehler der Quantenausbeute:

$$\Delta\Phi(V) = \frac{\Delta c}{\Delta t \; I_{abs}} \Delta V \tag{4.2}$$

$$\Delta\Phi(\Delta t) = -\frac{\Delta c \; V}{(\Delta t)^2 \; I_{abs}} \Delta(\Delta t) \tag{4.3}$$

$$\Delta\Phi(I_{abs}) = -\frac{\Delta c \; V}{\Delta t \; I_{abs}^2} \Delta I_{abs} \tag{4.4}$$

$$\Delta\Phi(\Delta c) = \frac{V}{\Delta t \; I_{abs}} \Delta(\Delta c) \tag{4.5}$$

der gesamte prozentuale Fehler der Quantenausbeute errechnet sich nach den Gesetzen der Fehlerrechnung zu:

$$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\,[\%] = 100 \sqrt{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\Delta c)}{\Delta c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I_{abs}}{I_{abs}}\right)^2} \tag{4.6}$$

Der Fehler in der Zeitmessung ist mit maximal 1 s bei einer durchschnittlichen Bestrahlungsdauer von 30 min mit kleiner als 0,1 % vernachlässigbar gering.

Die Ungenauigkeit im Volumen der "pillbox-Küvette" wurde durch Auswiegen ermittelt. Sie liegt bei ± 0,02 ml bei einem Probenvolumen von 3 ml, entsprechend 0,7%.

Wie bereits erwähnt beträgt der Fehler der Lichtmessung etwa 5% und der der Konzentrationsbestimmung schwankt zwischen 2% und in ungünstigen Fällen 20%.

Daraus folgt mit Gl. (4.6) ein zufälliger Fehler der Quantenausbeute von 5,5% bis 21%.

Die nach Gl.(3.11) und Gl.(3.20) errechneten Aktivierungsvolumina $\Delta V^{\neq}_{\Phi_p}$ und $\Delta V^{\neq}_{\Phi_n}$ wurden nach dem üblichen linearen Regressionsverfahren, der Methode der kleinsten Fehlerquadrate errechnet. Hierzu wurde ein Rechenprogramm geschrieben, das im Anhang wiedergegeben ist (für TI 59, Texas Instruments). Dieses Programm berechnet anhand der eingegebenen Daten das entsprechende Aktivierungsvolumen und dessen Standardabweichung (den Fehler).

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Partielle Molvolumina

Zur Konstruktion sogenannter Volumenprofile, mit deren Hilfe die Volumemänderungen, die während einer chemischen Reaktion auftreten, dargestellt werden können, ist die Kenntnis der partiellen Molvolumina der an der Reaktion beteiligten Moleküle und Ionen nötig.

5.1.1. Partielle Molvolumina in wässriger Lösung

Wie bereits erwähnt existieren für wässrige Salzlösungen von Elektrolyten Methoden, die eine Auftrennung der partiellen Molvolumina des Salzes in einen Volumenanteil des Kations und einen Anteil des Anions gestatten.

Die gemessenen Werte der partiellen Molvolumina der untersuchten Komplexsalze sowie die so erhaltenen partiellen Molvolumina der Komplexionen sind in Tab. 5.1. aufgeführt.

Aus den dort dargestellten Werten sind die folgenden Tendenzen, die im Einklang mit den Erwartungen stehen, ersichtlich:

1. Sowohl in der Halogenopentaammin- als auch in der trans-Halogenotetraamminserie nimmt das partielle Molvolumen in der Reihe Cl<Br<I zu.
2. Bei Ersatz eines Amminliganden durch H_2O ändert sich das partielle Molvolumen des formal entstandenen Aquokomplexes kaum im Vergleich zum Ausgangskomplex, d.h.

Tab. 5.1.: Partielle Molvolumina verschiedenen Rhodium(III)-amminkomplexe in wässriger Lösung bei 298 K.

Komplex	$\bar{V}$ [$cm^3\ mol^{-1}$]	$\bar{V}$(Kation) [$cm^3\ mol^{-1}$]
$[Rh(NH_3)_6](ClO_4)_3$	215,3 ± 0,9 /61/	63,2 ± 0,9 a)
$[Rh(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$	212,8 ± 0,9 /61/	60,7 ± 0,9 a)
$[Rh(NH_3)_5Cl](ClO_4)_2$	183,7 ± 0,5 /61/	82,3 ± 0,5 a)
$[Rh(NH_3)_5Br](ClO_4)_2$	192,9 ± 1,6 /61/	91,5 ± 1,6 a)
$[Rh(NH_3)_5I](ClO_4)_2$	195,5 ± 0,3 /61/	94,1 ± 0,3 a)
trans-$[Rh(NH_3)_4Cl_2]Cl$	129,4 ± 0,4	107,6 ± 0,4 b)
trans-$[Rh(NH_3)_4Br_2]Br$	142,2 ± 1,0	112,9 ± 1,0 c)
trans-$[Rh(NH_3)_4I_2](ClO_4)$	176,2 ± 1,0	125,5 ± 1,0 a)
trans-$[Rh(NH_3)_4(H_2O)Cl](S_2O_6)$	151,7 ± 1,0	85,5 ± 1,8 d)
trans-$[Rh(NH_3)_4(H_2O)Br](S_2O_6)$	157,3 ± 0,9	91,1 ± 1,7 d)
trans-$[Rh(NH_3)_4(H_2O)I](S_2O_6)$	164,9 ± 0,9	98,7 ± 1,7 d)

a) $\bar{V}(ClO_4^-)$ = 50,7 $cm^3\ mol^{-1}$ /44/

b) $\bar{V}(Cl^-)$ = 21,8 $cm^3\ mol^{-1}$ /44/

c) $\bar{V}(Br^-)$ = 29,4 $cm^3\ mol^{-1}$ /44/

d) $\bar{V}(S_2O_6^{2-})$ = 66,2 $cm^3\ mol^{-1}$ (im Rahmen dieser Arbeit bestimmt)

der Ligand NH_3 beansprucht in der Koordinationssphäre etwa ebensoviel Raum wie ein H_2O-Ligand.

5.1.2. Partielle Molvolumina in nichtwässrigen Lösungsmitteln

Partielle Molvolumina sind in der Regel von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden. Der Grund hierfür ist in der unterschiedlichen Solvatation des betreffenden Ions zu sehen. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je polarer der gelöste Stoff ist. Während bei ungeladenen Molekülen das partielle Molvolumen nur wenig von der Lösungsmittelpolarität abhängt, so ist dessen Einfluß bei ionischen Salzen, etwa bei Komplexionen, oft beträchtlich.

In Tabelle 5.2. ist das partielle Molvolumen von NH_3 in verschiedenen Lösungsmitteln aufgeführt. Es ist zu erkennen, daß dessen partielles Molvolumen $\bar{V}_{NH_3}$, im Rahmen der Fehlergrenzen, nahezu unabhängig vom verwendeten Lö-

Tab. 5.2. Partielles Molvolumen von NH_3 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$\bar{V}$ [$cm^3\ mol^{-1}$]	
Wasser	25,3 ± 0,7	24,8 /62/
Dimethylsulfoxid	26,4 ± 1,7	
Formamid	26,3 ± 0,5	
N,N-Dimethylformamid	27,4 ± 0,9	

sungsmittel ist.

Zur Konstruktion des Volumenprofiles der Photosolvolysereaktion von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ in einem nichtwässrigen Lösungsmittel, wurden die partiellen Molvolumina der beteiligten Stoffe gemessen. Als Lösungsmittel wurde Formamid ausgewählt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5.3. dargestellt.

Tab. 5.3.: Partielle Molvolumina verschiedenen Komplexe und Salze in Formamid bei 298 K.

Verbindung	$\bar{V}$ [$cm^3\ mol^{-1}$]	$\bar{V}$(Kation) [$cm^3\ mol^{-1}$]	$\bar{V}$(Anion) [$cm^3\ mol^{-1}$]
$[Rh(NH_3)_6](ClO_4)_3$	233,1 ± 1,8	81,0 ± 2,9	50,7 ± 1,3
$[Rh(NH_3)_5Cl](ClO_4)_2$	197,1 ± 0,5	95,7 ± 1,8	"
$[Rh(NH_3)_5FMA](ClO_4)_3$	251,0 ± 2,4	98,9 ± 3,3	"
trans-$[Rh(NH_3)_4(FMA)Cl](ClO_4)_2$	223,1 ± 1,3	121,7 ± 2,2	"
$NaClO_4$	49,5 ± 1,4	-1,2 ± 1,9	"
NaCl	22,6 ± 1,0	-1,2 ± 1,9	23,8 ± 2,1
Formamid	39,9	---	---

Ebenfalls in Tab. 5.3. aufgeführt sind die partiellen Molvolumina der entsprechenden Ionen. Hierzu ist folgendes anzumerken:

Bezüglich partieller Molvolumina einzelner Ionen in nichtwässriger Lösung bestehen erhebliche Differenzen in der Literatur. Die für wässrige Lösungen bewährten Methoden liefern, auf andere Lösungsmittel angewendet sehr unterschiedliche ionische partielle Molvolumina für dasselbe Ion im gleichen Lösungsmittel. So findet man für $\bar{V}_{Cl^-}$ in Methanol Werte, die von -1 $cm^3\ mol^{-1}$ /63/ bis zu +9,3 $cm^3\ mol^{-1}$ /64/ reichen. Die hieraus entstehenden Meinungsverschiedenheiten in der Literatur sind noch nicht beigelegt /65, 66/.

Eine von DEBYE theoretisch begründete Methode /67/, die sogenannte Ultraschall-Schwingungspotentialmethode, wird in neuerer Zeit zur Bestimmung partieller Molvolumina einzelner Ionen benutzt und scheint zuverlässige Resultate, auch in nichtwässriger Lösung, zu erbringen /68/.

Auf Lösungen von Elektrolyten in Formamid wurde diese Methode bis jetzt noch nicht angewandt, so daß man für dieses Lösungsmittel keine ionischen partiellen Molvolumina absolut angeben kann. Deren Kenntnis ist jedoch für die Erstellung des Volumenprofiles einer chemischen Reaktion nicht nötig. Aus diesem Grunde wurde für Tab. 5.3. das partielle Molvolumen des ClO_4^--Ions zu 50,7 $cm^3\ mol^{-1}$, dem gleichen Wert wie in Wasser, willkürlich festgesetzt. Auf diesem Wert basieren nun alle weiteren, in Tab 5.3. angegebenen ionischen partiellen Molvolumina.

5.2. Photochemisches Verhalten von Komplexionen

5.2.1. Chemische Reaktionsmechanismen in der Komplexchemie

Die Messung photochemischer Quantenausbeuten unter hohem Druck ist die Hauptaufgabe dieser Arbeit. Wie bereits erwähnt kann bei Vorliegen eines elektronisch angeregten Zustandes von hinreichend langer Lebensdauer, verglichen mit der Schwingungsrelaxation, auf die Reaktion von eben diesem Zustand aus die Theorie des Übergangszustandes angewandt werden /7/. Gleichermaßen sollten auch die bekannten und bewährten reaktionsmechanistischen Terminologien beibehalten werden können.

LANGFORD und GRAY /46/ versuchten in ihrer Monographie, eine Definition des Mechanismus anorganischer Substitutionsreaktionen aufzustellen. Sie führten zunächst den Begriff des stöchiometrischen Mechanismus ein und schlugen drei einfache Wege vor:

1. den dissoziativen (D) Prozess mit einer Zwischenverbindung niedrigerer Koordinationszahl.
2. den assoziativen (A) Mechanismus mit einer Zwischenverbindung erhöhter Koordinationszahl.
3. den Auswechsel-(interchange-)(I)prozess, bei dem die Substitution synchron, also über gleichzeitigen Bindungsbruch und Bindungsbildung, ohne ausgeprägte Zwischenverbindung erfolgt.

Diese Kategorien werden dann noch durch den sogenannten engeren (intimate) Mechanismus modifiziert. Dieser bezieht sich auf die Aktivierung des Prozesses und kann entweder dissoziativer (I_d) oder assoziativer (I_a) Natur sein.

In Abb. 5.1. ist der Unterschied zwischen D- und A-Mechanismus nochmals bildlich dargestellt.

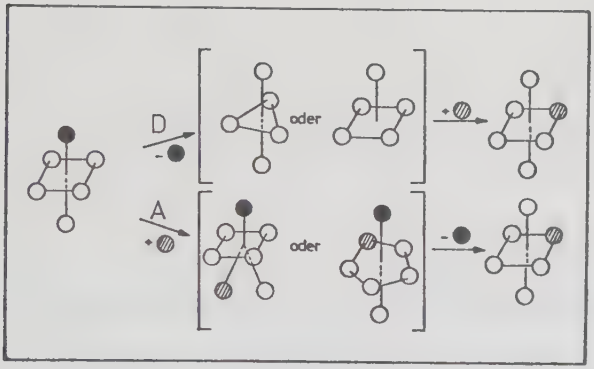


Abb. 5.1. Mögliche Reaktionsmechanismen eines oktaedrischen Komplexes.

Eine Hilfe bei der Ermittlung des Mechanismus einer Photosubstitutionsreaktion sollte das dem photochemischen Reaktionsschritt zugeordneten Aktivierungsvolumen sein.

5.2.2. Mechanismen für die strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustandes

Die strahlungslose Desaktivierung des angeregten Triplettzustands zum Singulett-Grundzustand ist für alle Rhodium(III)-

komplexe ein wichtiger Konkurrenzprozess zur chemischen Weiterreaktion. Aus diesem Grunde soll hier ein kurzer Überblick darüber gegeben werden, welche Vorstellungen sich über diesen Prozess entwickelt haben.

Die Vorstellungen über den Mechanismus der strahlungslosen Desaktivierung angeregter Triplettzustände von Rhodium(III)-Komplexen bevorzugen eindeutig einen intramolekularen Mechanismus bei dem das Lösungsmittel lediglich die Rolle einer Senke für thermische Energie spielt. KELLY und ENDICOTT /10, 69/ wendeten die Theorien von ROBINSON und FROSCH /70, 71/, die sich auf Desaktivierungsmechanismen aromatischer Moleküle beziehen, auf Halopentaammin-Rhodium(III)-Komplexe an. Tieftemperatur-Luminsezenzspektren einiger solcher Komplexe wurden theoretisch untersucht /11, 72/. Es wird angenommen, daß die Geschwindigkeitskonstante k_n für die strahlungslose Desaktivierung von zwei Grenzfällen der Kopplung zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand beeinflußt wird.

Im Grenzfall der sogenannten starken Kopplung ("strong-coupling-mechanism") sind die Potentialhyperflächen der beiden Zustände horizontal entlang einer Normalkoordinate der Schwingung gegeneinander verschoben und kreuzen sich daher in der Nähe des Potentialminimums des angeregten Zustandes. Daher ist es möglich, daß die strahlungslose Desaktivierung des Moleküls über einen isoenergetischen Übergang in einen schwingungsangeregten Zustand des elektronischen Grungzustands erfolgt, der einer energiearmen, niederfrequenten Normalschwingung zugeordnet ist. Bezogen auf unsere

Komplexe wären dies Metall-Ligand-Schwingungen.

Im Grenzfall der schwachen Kopplung ("weak-coupling-mechanism") ist die horizontale Verschiebung gering, der Schnittpunkt der Potentialhyperflächen liegt energetisch hoch. Die Theorie sagt voraus, daß in diesem Falle k_n exponentiell mit dem Energieunterschied zwischen angeregtem und Grundzustand abnimmt. Ein solches Verhalten wurde in der Tat in einer Reihe von Rh(III)-amminkomplexen gefunden /11/.

Weiter folgt, daß k_n bestimmt wird von den energiereichsten, hochfrequenten Schwingungen im Molekül. Bei unseren Komplexen wären dies die N-H-Schwingungen über die der isoenergetische Übergang in den Grundzustand erfolgen sollte.

Die Interpretation der Lumineszenzdaten über Rh(III)-amminkomplexe auf der Basis der beiden Grenzfälle führte zu widersprüchlichen Ergebnissen. Einerseits findet man eine Verlängerung der Metall-Ligandenbindungen im Triplettzustand gegenüber dem Grundzustand /53, 54/, was ein Indiz für starke Kopplung wäre, andererseits nimmt k_n bei perdeuterierung der Amminliganden stark ab, was auf eine Beteiligung der N-H- bzw. N-D-Schwingungen an der Desaktivierung und somit auf einen Mechanismus über schwache Kopplung hinweist.

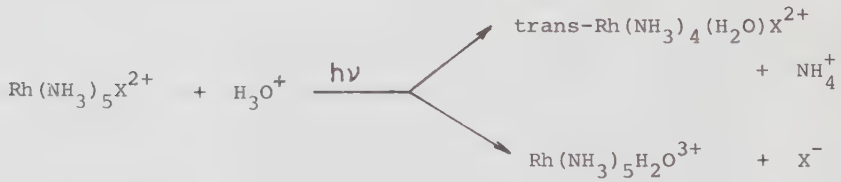
Neuere Untersuchungen zeigten, daß die Geschwindigkeitskonstante für die strahlungslose Desaktivierung des Triplettzustands k_n bei $Rh(NH_3)_6^{3+}$ und $Rh(NH_3)_5X^{2+}$ (X = Cl, Br) in festem Zustand um das hundertfache kleiner ist, als in Lösung bei vergleichbarer Temperatur /73/.

Dies weist auf eine bislang völlig vernachlässigte Rolle, die das Lösungsmittel bei der strahlungslosen Desaktivierung spielt hin. Von einer umfassenden Kenntnis des Mechanismus ist man daher noch weit entfernt.

5.2.3. Das photochemische Reaktionsverhalten von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ und $Rh(NH_3)_5Br^{2+}$ unter hohem Druck

5.2.3.1. Messungen in wässriger Lösung

Das photophysikalische und photochemische Verhalten der Rh(III)-halogenopentaamminkomplexe bei Normaldruck ist bereits untersucht worden /9, 47/.
In saurer, wässriger Lösung führt die Einstrahlung von Licht in die Ligandenfeldbanden der entsprechenden Komplexe zur Hydrolyse nach folgendem Schema:



(X = Cl, Br)

Die Entstehung der Produktkomplexe läßt sich hier besonders gut spektralphotometrisch verfolgen. Wie aus Abb. 5.2. und 5.3. ersichtlich sind die spektralen Differenzen der einzelnen Edukt- und Produktkomplexe deutlich, so daß sich als Auswertmethode das differenzspektro-

photometrische Verfahren anbietet.

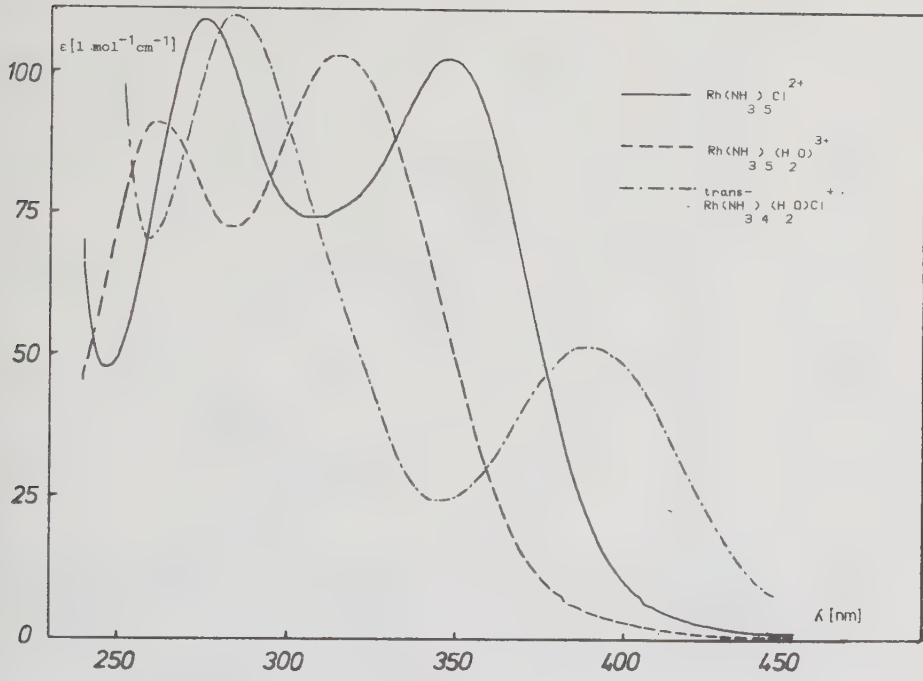


Abb. 5.2.: UV-vis-Absorptionsspektrum von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ und seiner Photolyseprodukte im wässriger Lösung.

Als Beispiel für die Anwendung dieses Verfahrens sind in Abb. 5.4. und Abb. 5.5. jeweils zwei Differenzenspektren für Photolysen bei 1 MPa und 200 MPa gegenübergestellt.

Für jeweils zwei zusammengehörige Spektren wurden die Photolysen unter, abgesehen vom Druck, identischen Bedingungen durchgeführt, d.h. die Bestrahlungsintensitäten und

die Zeitabstände in denen die Photolysen unterbrochen wurden sind gleich.

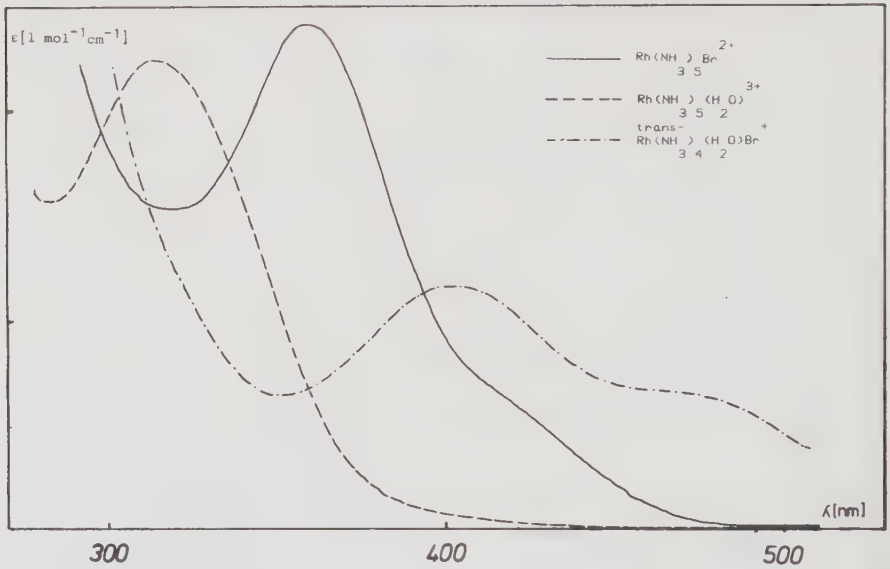


Abb. 5.3.: UV-vis-Absorptionsspektrum von $Rh(NH_3)_5Br^{2+}$ und seiner Photolyseprodukte in wässriger Lösung.

Folgende qualitativen Schlüsse lassen sich bereits bei Betrachtung der Differenzenspektren über das Verhalten unserer Komplexe bei Druckerhöhung ziehen:

Das Differenzenspektrum, das man bei Photolyse von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ in wässriger Lösung erhält, gleicht dem, das man für $Rh(NH_3)_5H_2O^{3+}$ als Photolyseprodukt erwartet. Allerdings weist das Spektrum oberhalb 400 nm eine positive Extinktionsdifferenz auf, ein deutlicher Hinweis auf das Vorhandensein von trans-$Rh(NH_3)_4(H_2O)Cl^{2+}$ als Nebenprodukt.

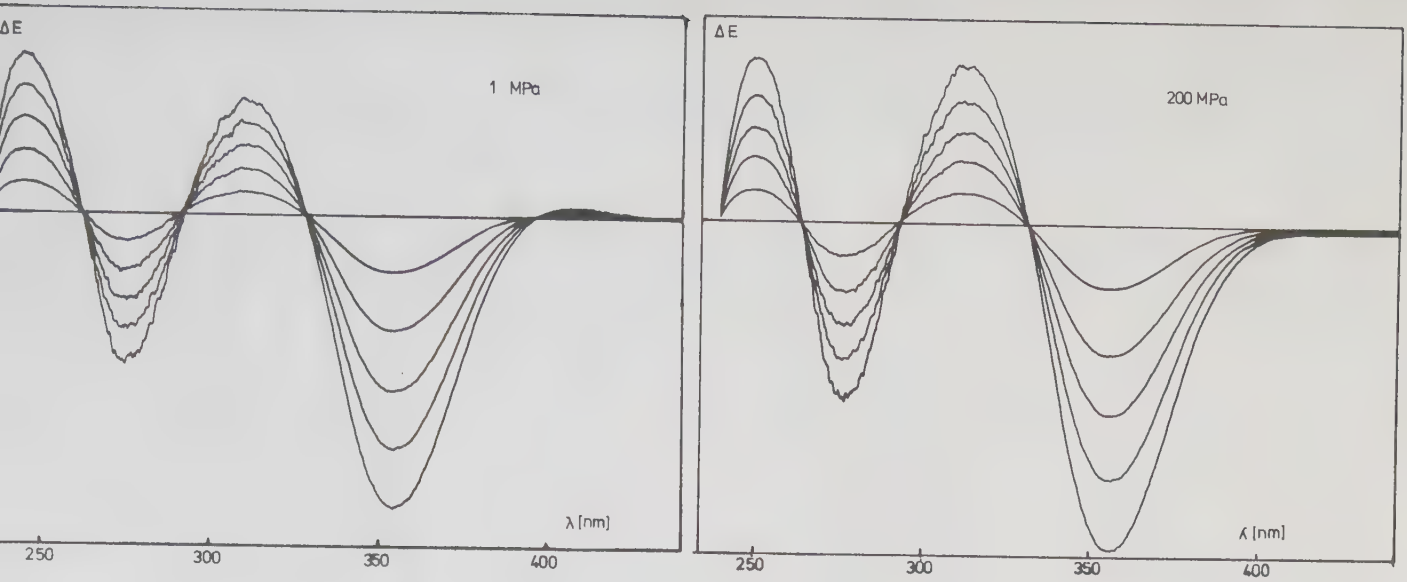


Abb. 5.4.: Differenzenspektren für die Photolysereaktion von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ in 0,01 m $HClO_4$. Die Spektren wurden in jeweils konstanten Zeitabständen von Δt = 5 min registriert, die absorbierte Lichtmenge ist für die Photolysen bei 1MPa und 200 MPa jeweils gleich für gleiche Bestrahlungszeiten.

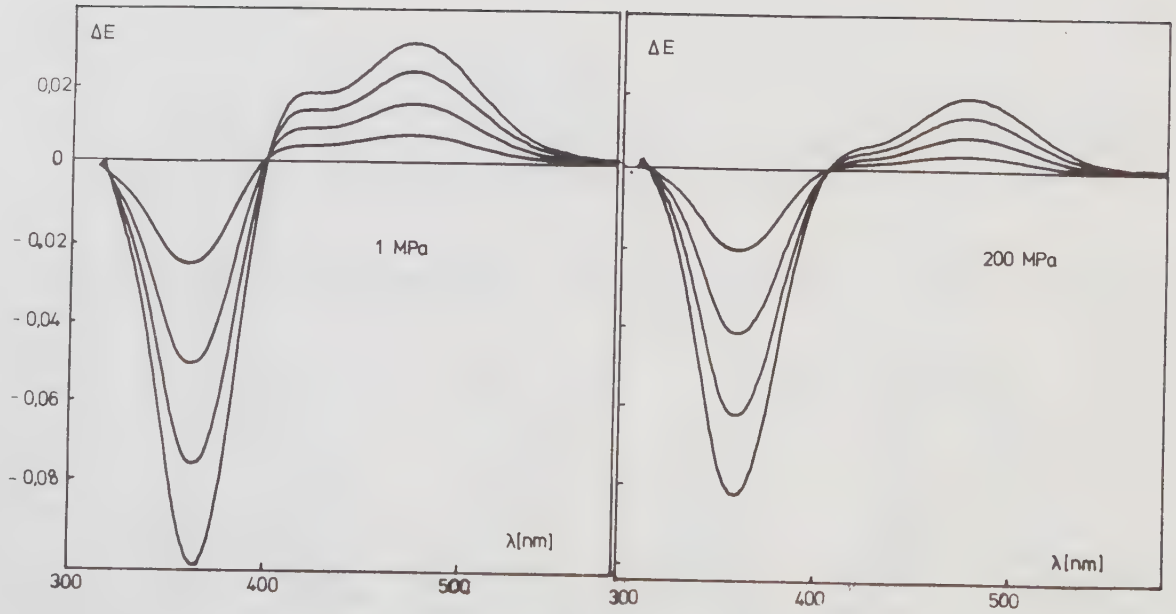


Abb. 5.5.: Differenzenspektren für die Photohydrolysereaktion von $Rh(NH_3)_5Br^{2+}$ in 0,01 m $HClO_4$. Zeitdifferenz Δt zwischen den einzelnen Spektren = 6 min.

Das Differenzenspektrum für die Photolyse bei 200 MPa unterscheidet sich bei oberflächlicher Betrachtung kaum von dem bei 1 MPa erhaltenen. Offenbar führt erhöhter Druck nicht zum Entstehen völlig neuer Photolyseprodukte. Bei näherer Betrachtung erkennt man an dem Verschwinden der positiven Extinktionsdifferenz oberhalb 400 nm, daß die Substitution des Amminliganden durch Druck gehemmt wird, d.h. $\Delta V^{\neq}_{\Phi_{NH_3}}$ hat offenbar ein positives Vorzeichen.

Aus der Erhöhung der Beträge der Extinktionsdifferenzen im übrigen Bereich des Spektrums folgt direkt, daß für die Substitution von Cl^- die umgekehrte Situation gelten muß. Dieser Reaktionsweg wird offenbar durch Erhöhung des Drucks begünstigt, die entsprechende Quantenausbeute bei 200 MPa ist größer als unter Normaldruck und $\Delta V^{\neq}_{\Phi_{Cl}}$ muß negativ sein.

Die gleichen Überlegungen lassen sich auch auf Abb. 5.5. übertragen. Aus der Betrachtung des Differenzenspektrums folgt sofort, daß anders als beim Chlorokomplex bei der Photolyse des $Rh(NH_3)_5Br^{2+}$ das Substitutionsprodukt des NH_3, also trans-$Rh(NH_3)_4(H_2O)Br^{2+}$ überwiegt. Auch hier wird die Bildung dieses Reaktionsproduktes offenbar durch Erhöhung des Druckes gehemmt.

Die exakte mathematische Auswertung der Differenzspektren nach Gleichungssystem 2.16. bestätigt diese Vermutungen. Parallel dazu wurden die Analysen der photolysierten Lösungen nach der pH-Methode bzw. mit Hilfe Chlorid- oder Bromidselektiver Elektroden durchgeführt. Die so nach Gleichung 2.3. berechneten Quantenausbeuten und deren Druckabhängigkeit sind in Tabelle 5.4. zusammengefaßt.

Tab. 5.4. Druckabhängigkeit der Quantenausbeute der Photohydrolyse von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ und $Rh(NH_3)_5Br^{2+}$ und deren perdeuterierte Analoga in 0,01 m $HClO_4$ bzw. 0,01 m $DClO_4$. In Klammern hinter jeder Quantenausbeute die Anzahl der Messungen. (λ_{irr}=365 nm, T =

Komplex	P [MPa]	Φ_X	$\Phi_{NH_3(ND_3)}$
$Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$	1	0,20 ± 0,01 (8)	0,036 ± 0,005 (10
	25	0,22 ± 0,01 (2)	0,036 ± 0,003 (3)
	50	0,23 ± 0,01 (5)	0,034 ± 0,002 (5)
	75	0,26 ± 0,01 (5)	0,025 ± 0,005 (6)
	100	0,26 ± 0,01 (5)	0,020 ± 0,005 (7)
	125	0,28 ± 0,01 (4)	0,015 ± 0,005 (2)
	150	0,27 ± 0,01 (5)	0,018 ± 0,004 (7)
	175	0,29 ± 0,01 (3)	0,013 ± 0,004 (3)
	200	0,31 ± 0,01 (5)	0,014 ± 0,005 (4)
$Rh(ND_3)_5Cl^{2+}$	1	0,33 ± 0,02 (3)	0,092 ± 0,011 (4)
	25	0,35 ± 0,02 (2)	0,090 ± 0,009 (2)
	50	0,37 ± 0,02 (2)	0,086 ± 0,009 (3)
	75	0,40 ± 0,02 (2)	0,058 ± 0,008 (2)
	100	0,41 ± 0,03 (3)	0,062 ± 0,011 (4)
	125	0,44 ± 0,01 (2)	0,057 ± 0,015 (3)
	150	0,43 ± 0,02 (2)	0.064 ± 0,013 (3)
	175	0,48 ± 0,01 (2)	0,040 ± 0,014 (2)
	200	0,46 ± 0,02 (3)	0,045 ± 0,012 (3)
$Rh(NH_3)_5Br^{2+}$	1	0,022 ± 0,004 (5)	0,21 ± 0,01 (4)
	25	0,025 ± 0,008 (5)	0,20 ± 0,02 (4)
	50	0,029 ± 0,008 (8)	0,19 ± 0,02 (6)
	75	0,030 ± 0,009 (6)	0,19 ± 0,02 (5)
	100	0,033 ± 0,004 (6)	0,17 ± 0,02 (5)
	125	0,037 ± 0,011 (6)	0,16 ± 0,02 (5)
	150	0,042 ± 0,006 (6)	0,15 ± 0,01 (4)
	175	0,049 ± 0,005 (4)	0,15 ± 0,01 (3)
	200	0,050 ± 0,008 (6)	0,14 ± 0.02) (4)

Tab. 5.4. Fortsetzung

Komplex	P [MPa]	Φ_X		$\Phi_{NH_3(ND_3)}$	
$Rh(ND_3)_5Br^{2+}$	1	0,031	0,007 (2)	0,37	0,01 (2)
	25	0,036	0,005 (2)	0,37	0,01 (3)
	50	0,043	0,008 (3)	0,36	0,03 (3)
	75	0,037	0,008 (2)	0,34	0,01 (3)
	100	0,045	0,006 (3)	0,33	0,01 (3)
	125	0,044	0,008 (2)	0,34	0,01 (2)
	150	0,062	0,007 (2)	0,32	0,01 (3)
	200	0,070	0,010 (3)	0,28	0,02 (3)

Die halblogarithmische Auftragung vom ln Φ gegen den Druck P ist in Abb. 5.6. und Abb. 5.7. für die beiden Komplexe und ihre perdeuterierten Analoga wiedergegeben.

Perdeuterierung an den Amminliganden führt bei beiden Komplexen zu einer signifikanten Steigerung der photochemischen Quantenausbeuten, sowohl für die Substitution des transständigen Ammin- als auch des Halogenidliganden. Dies steht in Übereinstimmung mit früheren Erbebnissen /9/ und ist auf eine Verlangsamung der Geschwindigkeit der konkurrierenden strahlungslosen Desaktivierung zurückzuführen. Weiterhin stehen die gemessenen Quantenausbeuten bei Normaldruck (1MPa) mit denen bei FORD /47/ berichteten im Rahmen der Meßgenauigkeit in Übereinstimmung.

Zur Verwendung des Begriffes "Normaldruck" ist folgendes anzumerken: Zur Vermeidung von Luftblasen in der pill-

boxküvette wurden alle Messungen, wie allgemein üblich, bei leicht erhöhtem Druck vorgenommen. So ist es zu verstehen, daß hier und im folgendem als "Normaldruck" nicht der Atmosphärendruck von ca. 0,1 MPa (1 MPa = 10,2 at), sondern dieser leicht erhöhte Druck in der Meßzelle bezeichnet wird.

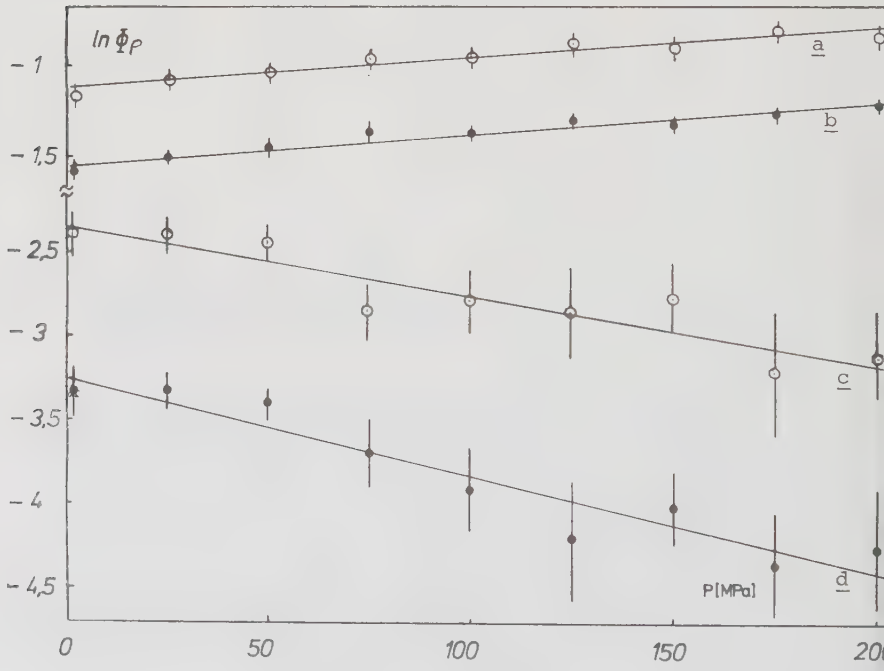


Abb. 5.6.: Auftragungen von ln Φ_p gegen den Druck P für die Photoaquotisierungsreaktionen von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ bzw. $Rh(ND_3)_5Cl^{2+}$.

a : ln Φ_{Cl} in 0,01 m $DClO_4$
b : ln Φ_{Cl} in 0,01 m $HClO_4$
c : ln Φ_{ND_3} in 0,01 m $DClO_4$
d : ln Φ_{NH_3} in 0,01 m $HClO_4$

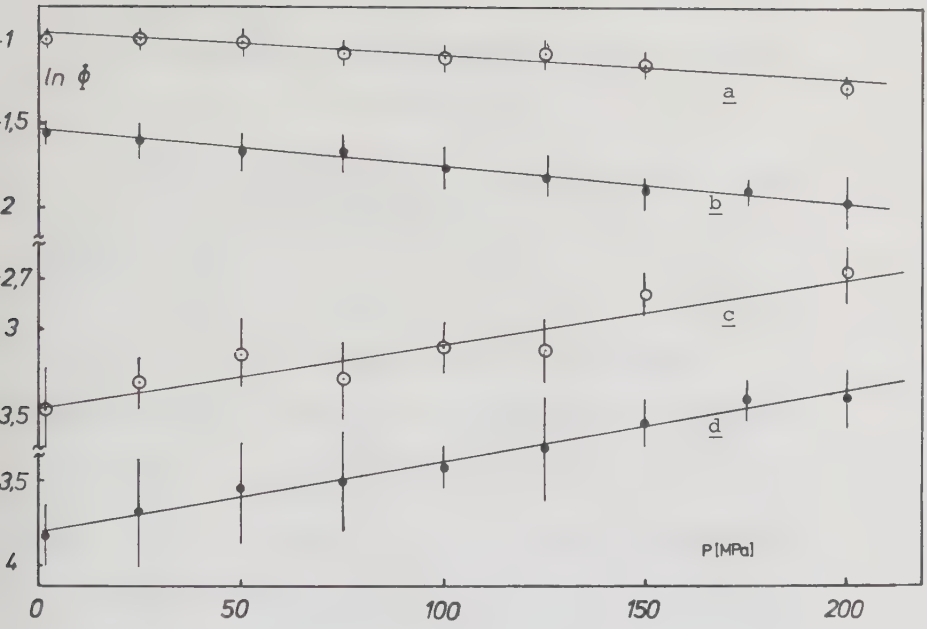


Abb. 5.7.: Auftragungen des natürlichen Logarithmus der Produktquantenausbeuten Φ_p für die Photoaquotisierungsreaktion von $Rh(NH_3)_5Br^{2+}$ bzw. $Rh(ND_3)_5Br^{2+}$.

a: ln Φ_{ND_3} in 0,01 m $DClO_4$

b: ln Φ_{NH_3} in 0,01 m $HClO_4$

c: ln Φ_{Br} in 0,01 m $DClO_4$

d: ln Φ_{Br} in 0,01 m $HClO_4$

Die aus diesen Auftragungen errechneten Aktivierungsvolumina $\Delta V^{\neq}_{\Phi_X}$, $\Delta V^{\neq}_{\Phi_{NH_3}}$ bzw. $\Delta V^{\neq}_{\Phi_{ND_3}}$ und $\Delta V^{\neq}_{\Phi_n}$ sind zusammen mit dem Aktivierungsvolumen der Lebensdauer $\Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}}$ in Tab. 5.5. zusammengestellt.

Tab. 5.5. Aktivierungsvolumina aus gemessenen Quantenausbeuten- und Lebensdauerdaten bei 298 K. Alle Aktivierungsvolumina in cm^3mol^{-1}.

Komplex	$\Delta V^{\neq}_{\Phi_X}$ [a]	$\Delta V^{\neq}_{\Phi_{NH_3(ND_3)}}$ [a]	$\Delta V^{\neq}_{\Phi_n}$ [b]	$\Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}}$ [c]
$Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$	-5,2 ± 0,4	12,7 ± 1,2	1,3 ± 0,2	(-3,4) [d]
$Rh(ND_3)_5Cl^{2+}$	-4,2 ± 0,5	9,5 ± 1,6	2,1 ± 0,3	-3,5 ± 1,
$Rh(NH_3)_5Br^{2+}$	-10,3 ± 1,2	4,6 ± 0,6	-0,7 ± 0,1	(2,5) [d]
$Rh(ND_3)_5Br^{2+}$	-9,4 ± 1,5	3,4 ± 0,5	-1,0 ± 0,3	2,5 ± 1,

[a] Errechnet aus Auftragungen von $\ln\Phi$ gegen P aus den Werten in Tab. 5.4.

[b] Errechnet nach Gl. 3.20 aus den werten in Tab. 5.4.

[c] Errechnet aus Auftragungen von $\ln\tau^{-1}$ gegen P. Messungen vorgenommen von der Arbeitsgruppe von Prof. P.C. FORD, University of California, Santa Barbara/USA (siehe auch Lit. /74/).

[d] Werte in Klammern errechnet aus den Daten für die perdeuterierten Komplexe unter der Voraussetzung daß $\Delta V^{\neq}_{k_n}$ (perprotio) = $\Delta V^{\neq}_{k_n}$ (perdeuterio)

Die Kenntnis der in Tab. 5.5. aufgeführten scheinbaren Aktivierungsvolumina erlaubt die Berechnung der wahren Aktivierungsvolumina für die Desaktivierungsprozesse des angeregten Triplettzustands mittels Gln. 3.16., 3.17. und 3.20..

Da aufgrund der kurzen Lebensdauer der angeregten Zustände keine Werte von $\Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}}$ für die Perprotiokomplexe gemessen werden konnten, basieren die Aktivierungsvolumina dieser Komplexe auf der Annahme, daß das Aktivierungsvolumen für die strahlungslose Desaktivierung für die Perprotiokomplexe gleich dem für die Perdeuteriokomplexe sei. Man erlangt so nach Einsetzen des Wertes von $\Delta V^{\neq}_{\Phi_n}$ für die Perprotiokomplexe in Gl. 3.19. zu einem abgeschätzten Wert von $\Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}}$, mit dem nun die wahren Aktivierungsvolumina sich berechnen lassen.

Die so berechneten Werte sind aus Tab. 5.6. ersichtlich.

Tab. 5.6.: Wahre Aktivierungsvolumina für die Desaktivierungsschritte des angeregten Zustands. Aktivierungsvolumina in $cm^3\ mol^{-1}$

Komplex	$\Delta V^{\neq}_{k_X}$	$\Delta V^{\neq}_{k_{NH_3(ND_3)}}$	$\Delta V^{\neq}_{k_n}$
$Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$	(-8,6 ± 1,6)[a]	(9,3 ± 1,9)[a]	(-2,6)[a)]
$Rh(ND_3)_5Cl^{2+}$	-7,7 ± 1,6	6,0 ± 2,2	-2,6 ± 1,0
$Rh(NH_3)_5Br^{2+}$	(-6,8 ± 1,6)[a]	(8,1 ± 1,2)[a]	(2,5)[a)]
$Rh(ND_3)_5Br^{2+}$	-5,3 ± 1,8	7,5 ± 1,1	2,5 ± 1,2

[a] Werte in Klammern unter der Annahme, daß $\Delta V^{\neq}_{k_n}$ (perprotio) = $\Delta V^{\neq}_{k_n}$ (perdeuterio)

Die Werte für die Aktivierungsvolumina in Tabellen 5.5. und 5.6. zeigen einige interessante Tendenzen auf.

Erstens sind die Aktivierungsvolumina für die Substitution von X^- signifikant negativ, während sie für die Substitution des Amminliganden positiv sind.

Weiter besitzt der Wert für $\Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}}$ jeweils das gleiche Vorzeichen wie $\Delta V^{\neq}_{\Phi}$ für den hauptsächlichen Photohydrolyseweg, d.h. ein negatives Vorzeichen bei X = Cl, ein positives bei X = Br.

Der Schluß liegt nahe, daß der Wert des Aktivierungsvolumens der strahlungslosen Desaktivierung mit dem Aktivierungsvolumen des hauptsächlichen Photoreaktionsschrittes korelliert ist.

Dies ist jedoch in allgemeinen nicht der Fall.

Wie aus Gl. 5.1. hervorgeht, wird der Beitrag der Geschwindigkeitskonstanten eines Reaktionsschrittes zu $\Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}}$ umso kleiner, je kleiner sie relativ zu den übrigen, zu einer Desaktivierung führenden Geschwindigkeitskonstanten ist.

$$\Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}} = - RT \frac{d\ln(k_n + \Sigma k_p)}{dP} \qquad (5.1.)$$

Da die Quantenausbeuten der konkurrierenden Desaktivierungsreaktionen miteinander im gleichen Verhältnis stehen, wie die Geschwindigkeitskonstanten, gilt dies auch entsprechend für diese.

Jede der Produktquantenausbeuten Φ_p ist jedoch für alle untersuchten Reaktionen mehr oder weniger kleiner als Φ_n, woraus folgt, daß der größte Beitrag zu $\Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}}$ aus $\Delta V^{\neq}_{k_n}$ herrührt. Ist die Quantenausbeute für die Summe aller Photoreaktionen verschwindend klein, so geht der Wert von $\Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}}$ in den von $\Delta V^{\neq}_{k_n}$ über.

Die Beträge von $\Delta V^{\neq}_{k_n}$ sind für die gemessenen Systeme wie zu erwarten ist, klein, ihre Vorzeichen stimmen mit dem des Aktivierungsvolumens für den hauptsächlichen Photoreaktionsweg überein.

Dies kann Anlaß sein für Spekulationen über einen Zusammenhang zwischen den Reaktionsmechanismen der strahlungslosen Desaktivierung und der photochemischen Reaktion /74/. Bestünde ein solcher Zusammenhang, so wären an der strahlungslosen Desaktivierung vor allem die Metall-Ligandenbindungsschwingungen beteiligt, was auf einen "strong-coupling"-Mechanismus hinweisen würde. Die vorliegenden Meßdaten erscheinen jedoch für solch weitreichende Vermutungen nicht eindeutig genug.

Die Interpretation der Aktivierungsvolumina für die photochemischen Reaktionswege soll anhand von sogenannten Volumenprofilen der entsprechenden Photoreaktion versucht werden.

Das Volumenprofil einer chemischen Reaktion ist ein Diagramm, aus dem die Änderungen der Volumina der an der Reaktion beteiligten Spezies im Verlauf der Reaktion hervorgehen. Für Reaktionen in Lösung versteht man unter dem Volumen das partielle Molvolumen des gelösten

Stoffes. Das Reaktionsvolumen einer chemischen Reaktion ist nun definiert als die Differenz zwischen der Summe der partiellen Molvolumina der Reaktionsprodukte und der Summe der partiellen Molvolumina der Edukte:

$$\Delta\bar{V} = \Sigma\ \bar{V}(\text{Produkte}) - \Sigma\ \bar{V}(\text{Edukte}) \qquad (5.2.)$$

Auch dem Übergangszustand der im Verlauf der Reaktion erreicht wird kann man ein partielles Molvolumen zuordnen. Es ergibt sich unter Zuhilfenahme des Aktivierungsvolumens der betreffenden chemischen Reaktion, wie man es aus Messungen über die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit erhält.

$$\bar{V}^{\neq} = \Sigma\ \bar{V}(\text{Edukte}) + \Delta V^{\neq} \qquad (5.3.)$$

Tabelle 5.7. enthält eine Zusammenstellung, aus der die Volumenprofile der untersuchten Reaktionen hervorgehen. Bemerkenswert ist, daß die Reaktionsvolumina $\Delta\bar{V}$ für die die Photoaquotisierungsreaktionen von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ und $Rh(NH_3)_5Br^{2+}$ verschieden sind, je nachdem welcher Ligand substituiert wird. Labilisierung des Halogenidliganden unter Bildung von $Rh(NH_3)_5H_2O^{3+}$ und X^- bewirkt negative, Labilisierung von NH_3 unter Bildung von trans-$Rh(NH_3)_4(H_2O)X$ und NH_3 bewirkt positive Volumenänderungen.

Tab. 5.7.: Volumenänderungen bei den Photohydrolysereaktionen von $Rh(NH_3)_5X^{2+}$ (X = Cl, Br) in wässriger Lösung bei 298 K. Alle Volumina in $cm^3\ mol^{-1}$

Bruttoreaktion	$\Delta\bar{V}$ [a]	$\Delta V_D^{\neq}$ [b]	$\Delta V_{K_p}^{\neq}$ [c]
$Rh(NH_3)_5Cl^{2+} + H_2O \xrightarrow{h\nu} Rh(NH_3)_5H_2O^{3+} + Cl^-$	-17.8 ± 1.0	+2.7 ± 1.0 [d]	-8.6 ± 1.6
$Rh(NH_3)_5Cl^{2+} + H_2O \xrightarrow[+H^+]{h\nu}$ trans-$Rh(NH_3)_4(H_2O)Cl^{2+} + NH_4^+$	+ 3.9 ± 1.6	+24.8 [e]	+9.3 ± 1.9
$Rh(NH_3)_5Br^{2+} + H_2O \xrightarrow{h\nu} Rh(NH_3)_5H_2O^{3+} + Br^-$	-19.4 ± 1.8	+1.1 ± 1.8 [d]	-6.8 ± 1.6
$Rh(NH_3)_5Br^{2+} + H_2O \xrightarrow[+H^+]{h\nu}$ trans-$Rh(NH_3)_4(H_2O)Br^{2+} + NH_4^+$	+ 0.3 ± 2.3	+24.8 [e]	+8.1 ± 1.2

[a] Berechnet aus den partiellen Molvolumina der einzelnen Ionen (siehe Tabelle 5.1. sowie $\bar{V}_{NH_4^+} = 14{,}2\ cm^3\ mol^{-1}$ und $\bar{V}_{H^+} = -4{,}5\ cm^3\ mol^{-1}$ /44/.

[b] Geschätzte Volumenänderung für einen dissoziativen Reaktionsverlauf (siehe Diskussion).

[c] übernommen aus Tab. 5.6.

[d] Berechnet unter der Annahme daß $\bar{V}_{Rh(NH_3)_5^{3+}} = \bar{V}_{Rh(NH_3)_6^{3+}} = 63{,}2\ cm^3\ mol^{-1}$

[e] Berechnet unter der Annahme daß $\bar{V}_{Rh(NH_3)_4Cl^{2+}} = \bar{V}_{Rh(NH_3)_5Cl^{2+}} = 82{,}3\ cm^3\ mol^{-1}$
Die Werte von $\Delta V_D^{\neq}$ für die Abspaltung von NH_3 berücksichtigen nicht eine eventuelle Protonierung während der Dissoziation.

Dieser Effekt wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die beobachteten Volumenänderungen zu einem großen Teil von Solvatationseinflüssen herrühren.

Bei der Aquotisierungsreaktion, die unter Freisetzung des Amminliganden erfolgt, werden keine neuen Ladungen erzeugt. In erster Näherung kann man annehmen, daß deshalb keine Solvatationsänderung in der Solvathülle der beteiligten Ionen stattfindet. Da die strukturellen Änderungen, die durch die Reaktion erfolgen, ebenfalls gering sind, sind die kleinen Werte für $\Delta\bar{V}$ verständlich.

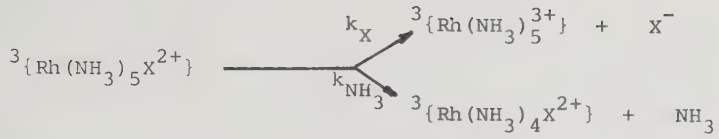
Bei der Aquotisierungsreaktion, die unter Substitution des Halogenidliganden erfolgt, ändert das Komplexion seine Ladung von 2+ auf 3+ und ein neues, einfach negativ geladenes Halogenidion entsteht. Dies bedingt eine Erhöhung der Elektrostriktion in der Solvathülle der beteiligten Ionen und führt zu einer Volumenabnahme und zu negativen Meßwerten für das Reaktionsvolumen $\Delta\bar{V}$.

Die Differenz in den Reaktionsvolumina der beiden Reaktionswege , d.h. $\Delta\bar{V}_{NH_3} - \Delta\bar{V}_X$ liegt für X = Br, Cl in der Größenordnung von 20 $cm^3\ mol^{-1}$.

Volumenänderungen, die durch gedachte Dissoziation eines Liganden vom Eduktkomplex entstehen, können unter der Voraussetzung, daß das dabei entstehende 5-fach koordinierte Komplexion näherungsweise das gleiche partielle Molvolumen besitzt, wie das entsprechende 6-fach koordinierte gleicher Ladung, abgeschätzt werden /16/.

Für den Fall eines reinen D-Mechanismus im Sinne von LANGFORD und GRAY /46/ wäre dies der erste Reaktionsschritt des angeregten Triplettzustandes unserer Halopentaammin-

Rhodium(III)-Komplexe:



Für einen reinen A-Mechanismus entsteht durch Angriff eines Lösungsmittelmolekuls (hier H_2O) ein 7-fach koordiniertes Zwischenprodukt, dessen partielles Molvolumen gleich dem des 6-fach koordinierten Eduktkomplexes sein sollte.

Obgleich diese Annahmen über die partiellen Molvolumina solcher Zwischenprodukte bzw. Übergangszustände umstritten sind / 17/ wurden sie bereits erfolgreich zur Interpretation von Volumendaten chemischer Reaktionen von Komplexverbindungen herangezogen und sollen auch hier verwendet werden /19/.

Für den Fall eines A-Mechanismus ist ein Aktivierungsvolumen in der Größenordnung des Molvolumens des Wassers, also $-18\ cm^3\ mol^{-1}$ zu erwarten.

Die zu erwartenden Aktivierungsvolumina im Falle eines reinen D-Mechanismus lassen sich anhand des obigen Reaktionsschemas für die beiden Reaktionswege abschätzen. Diese Werte $\Delta V_D^{\neq}$ sind zum Vergleich mit den experimentellen Aktivierungsvolumina $\Delta V_{k_p}^{\neq}$ ebenfalls in Tabelle 5.4. ent-

halten.

Vergleicht man die Werte von $\Delta V_D^{\neq}$ für die beiden Reaktionswege miteinander, so stellt man fest, daß, analog zu den Reaktionsvolumina, die Differenzen $\Delta V_{D(NH_3)}^{\neq} - \Delta V_{D(X)}^{\neq}$ in der Gegend von 20 $cm^3\ mol^{-1}$ liegen.

Der Grund für die kleinen Werte von $\Delta V_{D(X)}^{\neq}$ ist auch hier darin zu suchen, daß der Volumenbeitrag, der von der Entstehung eines neuen Teilchens, des Halogenidions, herrührt ($\Delta V_{intr.}^{\neq}$), von dem Elektrostriktionseffekt ($\Delta V_{solv.}^{\neq}$) aus Ladungserzeugung überkompensiert wird.

Vergleicht man die gemessenen Aktivierungsvolumina $\Delta V_{k_p}^{\neq}$ mit den hypothetischen $\Delta V_D^{\neq}$-Werten für einen reinen D-Mechanismus, so erkennt man daß erstere dem Betrage nach wesentlich kleiner für beide Reaktionswege sind. Dies scheint auf den ersten Blick gegen einen dissoziativen Charakter des Reaktionsmechanismus der Photohydrolyse zu sprechen. Berücksichtigt man jedoch, daß bei einem assoziativen Mechanismus ein Aktivierungsvolumen von -18 $cm^3\ mol^{-1}$, unabhängig vom Reaktionsweg zu erwarten ist und zieht man ferner die Differenzen in den gemessenen Aktivierungsvolumina $\Delta V_{k_{NH_3}}^{\neq} - \Delta V_{k_X}^{\neq}$ (18 $cm^3\ mol^{-1}$ für X = Cl, 15 $cm^3\ mol^{-1}$ für X = Br) in Betracht, so ist ein dissoziativer Anteil für den Reaktionsmechanismus unserer Photoaquotisierungsreaktionen nicht von der Hand zu weisen.

Auch in früheren Untersuchungen wurde für das Reaktionsverhalten photochemischer Reaktionen an Rh(III)-Komplexen ein dissoziativer Mechanismus zur Interpretation der Meßdaten angenommen /32, 47, 75, 76/. Theoretische Modelle

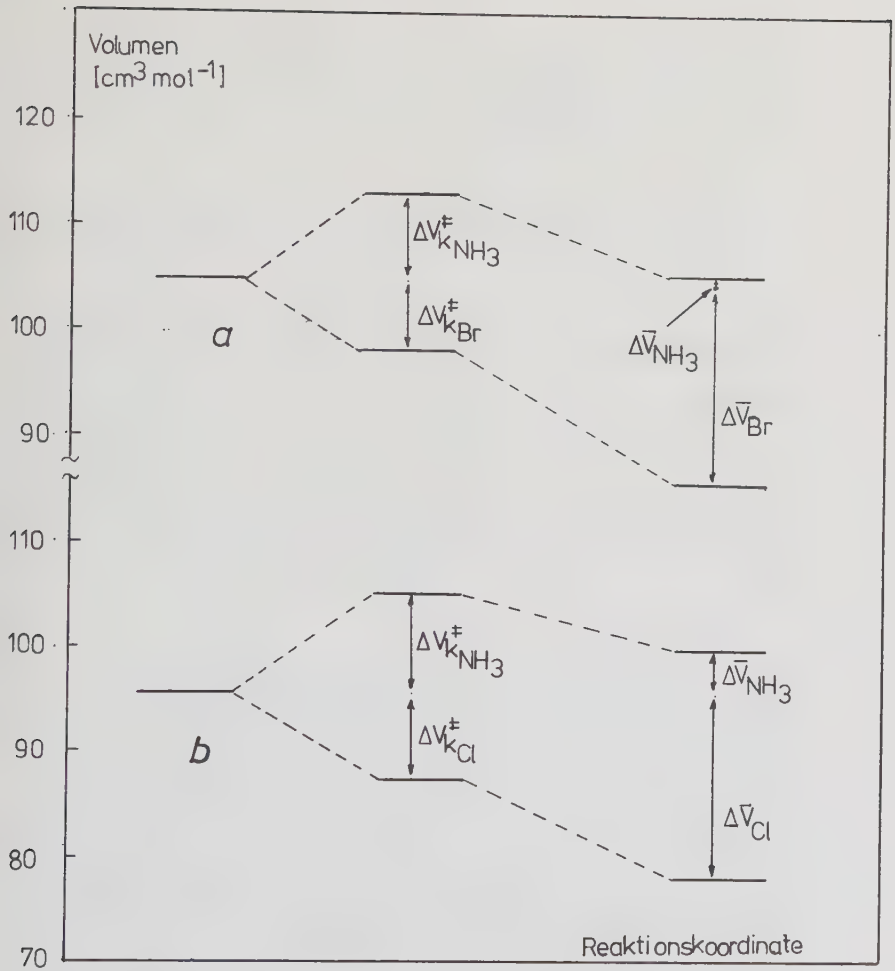


Abb. 5.8.: Volumenprofile für die photochemischen Aquotisierungsreaktionen von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ (a) und $Rh(NH_3)_5Br^{2+}$ (b).
Unterschiede in den partiellen Molvolumina der Komplexe im Grundzustand bzw. angeregten Zustand sind nicht berücksichtigt.

favorisieren ebenfalls einen dissoziativen Verlauf für photochemische Reaktionen oktaedrisch koordinierter d^6-Starkfeld-Komplexe /50, 51, 77 - 83/.

5.2.3.2. Das partielle Molvolumen des angeregten Zustands

Die partiellen Molvolumina in Tabelle 5.1. beziehen sich auf Komplexionen, die sich im elektronischen Grundzustand befinden. Auch die Reaktionsvolumina in Tabelle 5.7., die aus den partiellen Molvolumina hervorgehen, sind unabhängig davon, daß die photochemische Reaktion über angeregte Zustände erfolgt. Sie beziehen sich lediglich auf die Zustände vor und nach der Reaktion, sind also rein thermodynamische Größen.

Das Aktivierungsvolumen aber ist die Volumendifferenz zwischen dem Übergangszustand und dem Zustand, von dem aus der eigentliche, geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt aus erfolgt. Dieser Zustand ist aber, wie bereits erwähnt, der energetisch am niedrigsten liegende angeregte Triplettzustand, dessen partielles Molvolumen mit konventionellen Methoden nicht meßbar ist.

Neuere Untersuchungen mit Hilfe von Tieftemperaturabsorptions- und -emmissionsspektroskopischen Techniken an verschiedenen oktaedrisch koordinierten d^6-Komplexen, lassen schließen, daß im angeregten Zustand eine Änderung in den Metall-Ligand-Bindungslängen relativ zum Grundzustand erfolgt /52 - 54/. Es erfolgt in der Regel eine Ex-

pansion der Bindungen, die isotrop oder anisotrop erfolgen kann. Ihr Ausmaß liegt in der Größenordnung von etwa 0,1 Å. Mit Hilfe eines einfachen Kugelmodells lassen sich, bei Vernachlässigung von Änderungen in der Solvatation des Komplexes, Volumenausdehnungen von bis zu 10 $cm^3\ mol^{-1}$ errechnen. Nimmt man an, daß der aktivierte Komplex auf seinem Weg zum Übergangszustand nicht desaktiviert wird, so gelten diese Überlegungen auch für das Komplexion im Übergangszustand und die gemessenen Aktivierungsvolumina lassen sich direkt mit den Werten von $\Delta V_D^{\neq}$ vergleichen, die ja für einen dissoziativen Reaktionsmechanismus entlang der Grundzustandsreaktionskoordinate abgeschätzt sind.

5.2.3.2. Messungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung bei der Photosolvolysereaktion von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ wurde bereits mittels konventioneller Techniken und Puls-Laseremmissionsspektroskopie untersucht /15/. Die dort gefundenen Empfidlichkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{Cl} vom Lösungsmittel führte zu der Frage, ob das entsprechende Aktivierungsvolumen $\Delta V_{k_{Cl}}^{\neq}$ abhängig vom Lösungsmittel ist.

Zur Beantwortung wurde die Druckabhängigkeit der photochemischen Quantenausbeuten für die Photosolvolyse von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ in vier verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 5.8. zusammengestellt.

Die Auswertung der Photolysen erfolgte generell nach der differenzspektrophotometrischen Methode, für die Messungen in Formamid kam zusätzlich die Chloridbestimmung mit der entsprechenden ionenselektiven Elektrode zum Einsatz.

Tab. 5.8.: Druckabhängigkeit der photochemischen Quantenausbeuten für die Photosolvolysereaktionen von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ in verschiedenen Lösungsmitteln. λ_{irr} = 365 nm. (In Klammern hinter den Quantenausbeuten die Anzahl der Messungen)

Lösungsmittel	P [MPa]	Φ_{Cl}	Φ_{NH_3}
FMA[a] = Formamid	1	0,13 ± 0,02 (3)	0,044 ± 0,004 (4)
	25	0,15 ± 0,01 (3)	0,041 ± 0,002 (3)
	50	0,18 ± 0,02 (3)	0,040 ± 0,002 (3)
	75	0,18 ± 0,02 (3)	0,039 ± 0,003 (3)
	100	0,16 ± 0,01 (3)	0,034 ± 0,003 (3)
	125	0,19 ± 0,02 (3)	0,038 ± 0,003 (3)
	150	0,20 ± 0,02 (3)	0,032 ± 0,004 (3)
	175	0,21 ± 0,01 (3)	0,033 ± 0,003 (3)
	200	0,20 ± 0,01 (4)	0,031 ± 0,005 (4)
DMSO[b] = Dimethylsulfoxid	1	0,024 ± 0,004 (6)	0,045 ± 0,005 (8)
	25	0,026 ± 0,005 (6)	0,044 ± 0,005 (7)
	50	0,027 ± 0,002 (4)	0,038 ± 0,006 (5)
	75	0,030 ± 0,004 (6)	0,042 ± 0,003 (8)
	100	0,032 ± 0,003 (4)	0,037 ± 0,004 (7)
DMF[a] = N,N-Dimethylformamid	1	Bei allen Drucken $\Phi_{Cl} < 0,004$	0,085 ± 0,007 (3)
	25		0,077 ± 0,008 (3)
	50		0,077 ± 0,008 (3)
	75		0,074 ± 0,006 (3)
	100		0,078 ± 0,004 (3)
	125		0,064 ± 0,005 (3)
	150		0,057 ± 0,004 (3)
	175		0,058 ± 0,004 (3)
	200		0,050 ± 0,007 (3)

[a] T = 298 K [b] T = 303 K

Die mit Hilfe der Meßwerte aus Tabelle 5.8. errechneten scheinbaren Molvolumina sind zusammen mit den Aktivierungsvolumina aus Lebensdauermessungen in Tab. 5.9. zusammengestellt.

Hieraus folgen die in Tabelle 5.10. aufgelisteten "wahren" Aktivierungsvolumina, die in gleicher Weise wie für die Messungen in wässrigen Lösungen erhalten werden können und sich auf die Geschwindigkeitskonstanten der Desaktivierungsprozesse des angeregten Zustands beziehen.

Tab. 5.9.: Scheinbare Molvolumina für die Photosolvolysereaktion von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ in verschiedenen Lösungsmitteln. Aktivierungsvolumina in $cm^3\ mol^{-1}$.

Lösungsmittel	$\Delta V^{\neq}_{\Phi Cl}$	$\Delta V^{\neq}_{\Phi NH_3}$	$\Delta V^{\neq}_{\Phi n}$	$\Delta V^{\neq}_{\tau^{-1}}$ a)
FMA	-4,6 ± 0,7	4,2 ± 0,9	0,8 ± 1,0	0,0 ± 1,0
DMSO	-7,8 ± 1,8	4,4 ± 0,9	0,0 ± 0,9	-0,5 ± 1,0
DMF	------	6,3 ± 0,9	-0,4 ± 0,2	1,3 ± 0,2

[a] Errechnet aus Auftragungen von $ln\tau^{-1}$ gegen P. Messungen vorgenommen in der Arbeitsgruppe von Prof. P.C. FORD, University of California, Santa Barbara/USA.

Die Photosolvolysequantenausbeuten aus Tab. 5.8. bei Normaldruck liegen generell bei höheren Werten, als dies unter /15/ berichtet worden ist. Die Ursache für diese

Tab. 5.10.: Wahre Aktivierungsvolumina für die einzelnen Desaktivierungsprozesse des angeregten Zustands von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ in verschiedenen Lösungsmitteln (in $cm^3\ mol^{-1}$).

Lösungsmittel	$\Delta V^{\neq}_{k_{Cl}}$	$\Delta V^{\neq}_{k_{NH_3}}$	$\Delta V^{\neq}_{k_n}$
FMA	-4,6 ± 1,2	4,2 ± 1,3	-0,8 ± 1,4
DMSO	-8,3 ± 2,1	3,9 ± 1,3	0,5 ± 1,3
DMF	-----	8,6 ± 0,9	0,9 ± 0,3

Differenzen ist unklar. Die Werte liegen jedoch in der gleichen Größenordnung. Weiterhin sind die relativen Änderungen der Quantenausbeuten von einem Lösungsmittel zum anderen die gleichen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Ergebnisse durchaus vergleichbar sind.

Die Aktivierungsvolumina in Tab. 5.9. bzw 5.10. zeigen ähnliche Tendenzen wie für die Photoaquotisierung des $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ auf.

Deutlich ist hier zu erkennen, daß das Aktivierungsvolumen für die strahlungslose Desaktivierung sehr nahe bei Null liegt d.h. $k_n \neq f(P)$. Dies ist verständlich, wenn man annimmt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der strahlungslosen Desaktivierung ein isoenergetischer Übergang von der Hyperfläche des elektronisch angeregten Triplettzustandes in einen schwingungsangeregten Zustand

des Singulett-Grundzustandes bei gleichbleibender Kern-Kern-Konfiguration ist.

Die Aktivierungsvolumina für die beiden photochemischen Reaktionswege liegen in der gleichen Größenordnung, wie die entsprechenden Werte für die Photoaquotisierung.

Eine ausgesprochene Lösungsmittelabhängigkeit des Aktivierungsvolumens läßt sich weder für die Substitution von Cl^- noch für die Substitution von NH_3 beobachten.

Dies erscheint verständlich für die Labilisierung des Amminliganden wenn man annimmt, daß der Mechanismus der Photosolvolyse unabhängig von der Natur der verwendeten Lösungsmittel ist. Unter der Annahme eines dissoziativen Mechanismus erwartet man in der Tat keine Abhängigkeit des Aktivierungsvolumens vom Lösungsmittel, da wie aus Tab. 5.2. hervorgeht das partielle Molvolumen von NH_3 nur wenig lösungsmittelabhängig ist. Weiterhin werden im Verlauf der Dissoziation des Amminliganden keine neuen Ladungen erzeugt, die Anlaß zu Elektrostriktionseffekten geben könnten.

Die Unempfindlichkeit der Werte für $\Delta V^{\neq}_{k_{Cl}}$ von der Natur des Lösungsmittels überrascht zunächst, da ja nach BERGKAMP et. al. /15/ ein starker Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeitskonstante k_{Cl} festgestellt werden konnte. Hieraus wurde auf eine Beteiligung des Lösungsmittels am Reaktionsablauf über unterschiedliche Solvatation des entstehenden Cl^--Ions geschlossen.

Messungen des partiellen Molvolumens des Cl^--Ions in verschiedenen Lösungsmitteln mittels der Ultraschall-Potentialmethode haben jedoch ergeben, daß dieses für DMF

und DMSO nahezu gleich ist und sich ebenfalls nur wenig von dem Wert in Wasser unterscheidet ($\bar{V}_{Cl^-}(H_2O)$ = 21,8 $cm^3\ mol^{-1}$; $\bar{V}_{Cl^-}$(DMF) = 22,0 $cm^3\ mol^{-1}$/86/; $\bar{V}_{Cl^-}$(DMSO) = 25,3 $cm^3\ mol^{-1}$/87/). Für FMA als Lösungsmittel liegen keine Meßergebnisse vor.

Mit der Kenntnis dieser Werte wird die fehlende Lösungsmittelabhängigkeit von $\Delta V^{\neq}_{k_{Cl}}$ verständlich. Die Solvatation des Cl^--Ions in den verschiedenen Lösungsmitteln ist, wie dessen freie Solvatationsenthalpie zeigt unterschiedlich /15/, dies scheint sich jedoch nicht auf das Volumen des solvatisierten Ions auszuwirken und damit auch nicht auf das Aktivierungsvolumen für die Labilisierung des Chloroliganden bei der Photosolvolyse von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ in den entsprechenden Lösungsmitteln.

Es erscheint daher gerechtfertigt, einen vom Lösungsmittel unabhängigen Photosolvolysemechanismus mit I_d-Charakter im Sinne von LANGFORD und GRAY /46/ für beide Reaktionswege der Photosolvolyse von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ zu postulieren.

Zur Veranschaulichung der Sachverhalte soll am Beispiel der Photosolvolysereaktion im FMA ein Volumenprofil konstruiert werden, welches in Abblidung 5.10. graphisch dargestellt ist.

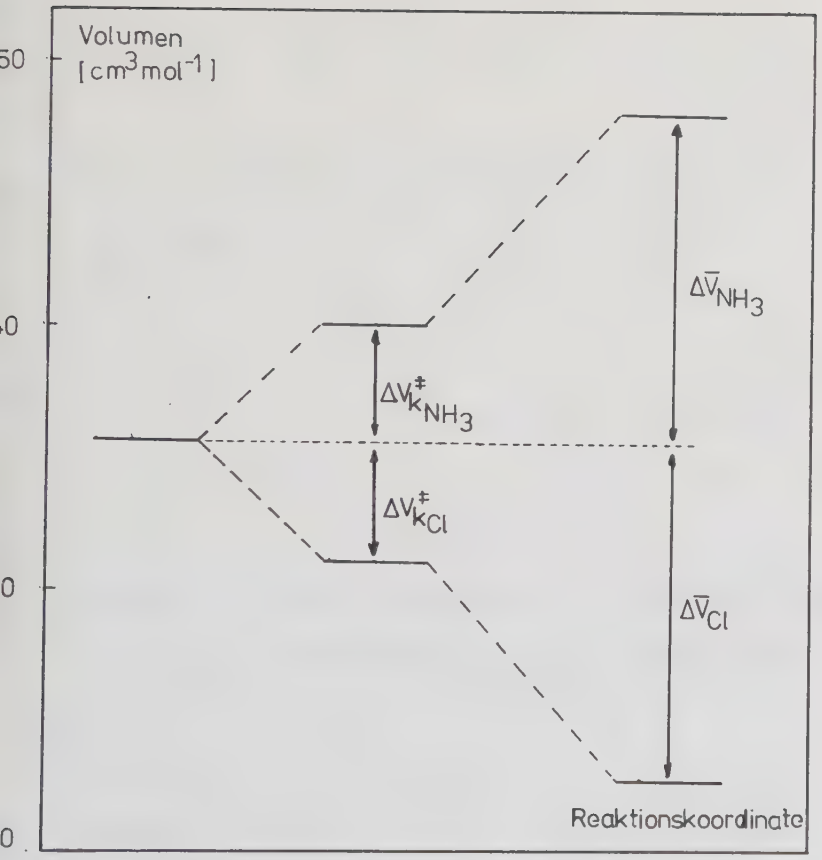


Abb. 5.9.: Volumenprofil für die Photosolvolysereaktion von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ in Formamid.
Unterschiede in den partiellen Molvolumina der Komplexe im Grundzustand bzw. angeregten Zustand sind nicht berücksichtigt.

5.2.4. Das photochemische Verhalten von $Rh(NH_3)_5I^{2+}$ unter Druck

Die Reihe der Halopentaamminkomplexe wird durch das Iodopentaamminrhodium(III)-Ion vervollständigt.

In saurer, wässriger Lösung führt die Einstrahlung in die Ligandenfeldbande des Komplexes zur Photoaquotisierung mit der hohen Quantenausbeute von 0,87 , wobei ausschließlich Labilisierung des transständigen Ammoniaks beobachtet wird /10/.

Eine Substitution des Iodoliganden unter Bildung von I^- und $Rh(NH_3)_5H_2O^{3+}$ wurde in untergeordnetem Ausmaße beobachtet. In Abbildung 5.10. sind die UV-vis-Spektren der erwarteten Photolyseprodukte zusammen mit dem des Eduktkomplexes $Rh(NH_3)_5I^{2+}$ dargestellt.

Differentialspektrophotometrische Analysen der Produktverteilung bei Photohydrolyse dieses Komplexes ergaben jedoch keinerlei Anhaltspunkte für die Entstehung von $Rh(NH_3)_5H_2O^{3+}$ während der Reaktion. Auch potentiometrische Messungen mittels einer iodidselektiven Elektrode führten zu vernachlässigbar kleinen Konzentrationen für freies I^- in der photolysierten Lösung.

Der negative Ausfall des Iodidnachweises hätte jedoch dadurch verursacht sein können, daß etwa freigesetztes I^- in einer thermischen Folgereaktion gemäß:

$$trans\text{-}Rh(NH_3)_4(H_2O)I^{2+} + I^- \xrightarrow{\Delta} trans\text{-}Rh(NH_3)_4I_2^+ + H_2O$$

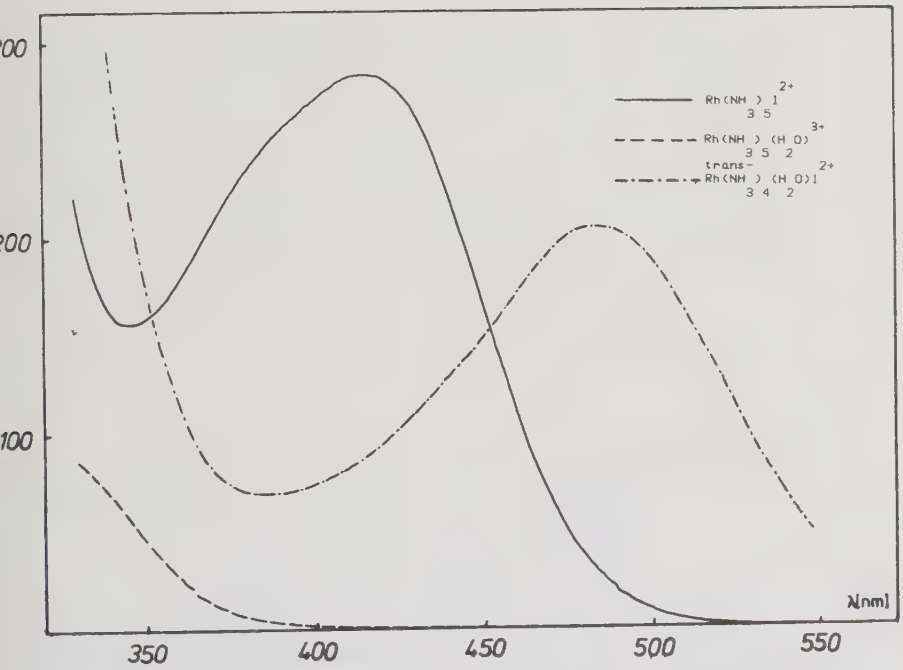


Abb. 5.10.: UV-vis-Spektrum von $Rh(NH_3)_5I^{2+}$ und seiner möglichen Photolyseprodukte in wässriger Lösung.

mit dem Hauptprodukt der Photoaquotisierung reagiert und sich so der Analyse entzieht.

Daher wurden photolysierte Lösungen von $Rh(NH_3)_5I^{2+}$ einer spektralphotometrischen Analyse auf die drei hypothetischen Reaktionsprodukte **trans-**$Rh(NH_3)_4(H_2O)I^{2+}$, $Rh(NH_3)_5H_2O^{3+}$ und trans-$Rh(NH_3)_4I_2^+$ hin untersucht.

Auch diese Messungen ergaben keine Anhaltspunkte für einen konkurrierenden Reaktionsweg, so daß die Photoaquotisierung von $Rh(NH_3)_5I^{2+}$, im Rahmen der Meßgenauigkeit, ausschließlich nach folgendem Reaktionsschema zu formu-

lieren ist:

$$Rh(NH_3)_5I^{2+} + H_3O^+ \xrightarrow{h\nu} trans\text{-}Rh(NH_3)_4(H_2O)I^{2+} + NH_4^+$$

Die Ergebnisse der Messungen unter hohem Druck sind in Tabelle 5.11. aufgeführt.

Tab. 5.11.: Druckabhängigkeit von Φ_{NH_3} a)

P [MPa]	Φ_{NH_3}
1	0,87 ± 0,02
25	0,87 ± 0,02
50	0,88 ± 0,02
75	0,86 ± 0,02
100	0,87 ± 0,02
125	0,86 ± 0,02
150	0,86 ± 0,02
175	0,85 ± 0,02
200	0,86 ± 0,02

a in 10^{-2} bis 10^{-3} m $HClO_4$, T = 298 K. Mittelwerte aus 4 bis 8 Messungen.

λ_{irr} = 436 nm

Die Produktquantenausbeuten beruhen auf Differentialspektrophotometrischen Analysen unter der Annahme von trans-$Rh(NH_3)_4(H_2O)I^{2+}$ als alleinigem Reaktionsprodukte, sowie Messungen nach der pH-Methode. Beide Methoden ergaben identische Werte für die Quantenausbeuten.

Das $Rh(NH_3)_5I^{2+}$-Ion zeigt sehr schwache Emmission von kurzer Lebensdauer. Aus diesem Grunde war es nicht möglich Daten für die Druckabhängigkeit der Lebensdauer zu messen.

Mit Hilfe eines kleinen Kunstgriffes und unter Verwendung der bereits gewonnenen Erkenntnisse ist es jedoch trotzdem möglich das gesuchte Aktivierungsvolumen $\Delta V^{\neq}_{k_{NH_3}}$ abzuschätzen. Unterstellt man bei der Ableitung der Beziehungen

für die Druckabhängigkeiten von Quantenausbeute und Geschwindigkeitskonstanten in Kapitel 3.2. Druckunabhängigkeit für die Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Desaktivierung k_n ($\Delta V^{\neq}_{k_n} \sim 0$), so ergibt sich für das Aktivierungsvolumen des photochemischen Reaktionsschrittes $\Delta V^{\neq}_{k_p}$ die nachfolgende Beziehung:

$$\Delta V^{\neq}_{k_p} = -RT \frac{d\ln\{\Phi/(1-\Phi)\}}{dP} \qquad (5.1.)$$

Wertet man die Daten aus Tabelle 5.11. dementsprechend aus, errechnet sich das Aktivierungsvolumen zu:

$$\Delta V^{\neq}_{k_{NH_3}} = 1{,}4 \pm 0{,}9 \ \ cm^3 \ mol^{-1}$$

Dieser Wert ist im Vergleich mit den bisher ermittelten Aktivierungsvolumina für NH_3-Labilisierung sehr klein.

Eine Erklärung hierfür könnte sein, daß sich die Druckabhängigkeit von k_p in der Quantenausbeute umso weniger bemerkbar macht, je mehr deren Wert sich 1 nähert /88/.

Bei Auswertung nach Gleichung 5.1. wird dieser Effekt zwar berücksichtigt, doch machen sich relativ kleine zufällige Fehler in der Quantenausbeute als große Unsicherneiten im Aktivierungsvolumen bemerkbar.

5.2.5. Druckabhängigkeit der Photoaquotisierung von $Rh(NH_3)_6^{3+}$

Photolyse saurer, wässriger Lösungen von $Rh(NH_3)_6^{3+}$ führt zu

Photoaquotisierung gemäß folgendem Schema /8/:

$$Rh(NH_3)_6^{3+} + H_3O^+ \xrightarrow[313\ nm]{h\nu} Rh(NH_3)_5H_2O^{3+} + NH_4^+$$

Die Gültigkeit dieses Reaktionsschemas wurde spektralphotometrisch nachgewiesen. Die spektralen Unterschiede zwischen $Rh(NH_3)_5H_2O^{3+}$, dem Produkt und $Rh(NH_3)_6^{3+}$ sind jedoch relativ gering, so daß zur Berechnung von Quantenausbeuten die pH-Methode genauere Resultate ergibt.

Die Ergebnisse der Druckabhängigkeit der Photohydrolysequantenausbeute sind in Tabelle 5.12. zusammengestellt.

Tab. 5.12.: Druckabhängigkeit von Φ_{NH_3} a)

P [MPa]	Φ_{NH_3}	λ_{irr} = 313 nm
1	0,071 ± 0,003	
50	0,069 ± 0,002	
100	0,060 ± 0,003	
150	0,056 ± 0,003	
200	0,054 ± 0,002	

a in 10^{-2} bis 10^{-3} m $HClO_4$, T = 298 K, Mittelwerte aus 4 bis 9 Messungen (pH-Methode)

Die Auswertung nach Gleichung 5.1. führt zu folgendem Wert für das Aktivierungsvolumen:

$$\Delta V^{\neq}_{k_{NH_3}} = 3,9 \pm 0,5 \quad cm^3\ mol^{-1}$$

Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die Aktivierungsvolumina für die Labilisierung von NH_3 bei den Halogenopentaamminkomplexen. Die Interpretation des Aktivierungsvolumens wird hier, wie auch im Falle des $Rh(NH_3)_5I^{2+}$-Ions, erschwert, indem kein konkurrierender Reaktionsweg mit etwa verschiedenem Aktivierungsvolumen vorkommt. Die Ähnlichkeit in der Größenordnung mit den Werten der Halogenopentaamminreihe legt es nahe, auch hier einen I_d-Mechanismus für die Photoaquotisierung anzunehmen.

5.2.6. Photohydrolysereaktionen bei trans-di-Halogenotetraamminkomplexen

Die Photoaquotisierungsreaktionen für di.-Halogenotetraamminkomplexe der Form trans-$Rh(NH_3)_4X_2^+$ wurden für X = Cl /89/, X = Br /32/ und X = I /69/ bereits unter Normaldruck vermessen. Alle drei Komplexe reagieren nach folgendem einheitlichen Reaktionsschema:

$$\text{trans-}Rh(NH_3)_4X_2^+ + H_2O \xrightarrow{h\nu} \text{trans-}Rh(NH_3)_4(H_2O)X^{2+} + X^-$$

Nebenreaktionen wurden im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht gefunden.

Vom experimentellen Standpunkt aus gesehen ist die Bestimmung der Quantenausbeuten für die Photohydrolysereaktionen von trans-$Rh(NH_3)_4Cl_2^+$ und trans-$Rh(NH_3)_4Br_2^+$ besonders genau möglich. Die UV-vis-Spektren beider Komplexe (siehe Abb. 5.11.) unterscheiden sich signifikant

von denen ihrer Produktkomplexe. Dadurch sind mit der differenzspektrophotometrischen Methode sehr genaue Konzentrationsbestimmungen möglich.

Die Tatsache, daß die Labilisierung des Halogenoliganden der hauptsächliche Photohydrolysereaktionsweg ist, gestattet es, bei relativ kleinen Umsätzen genaue Konzentrationsbestimmungen des freigesetzten Liganden durchzuführen.

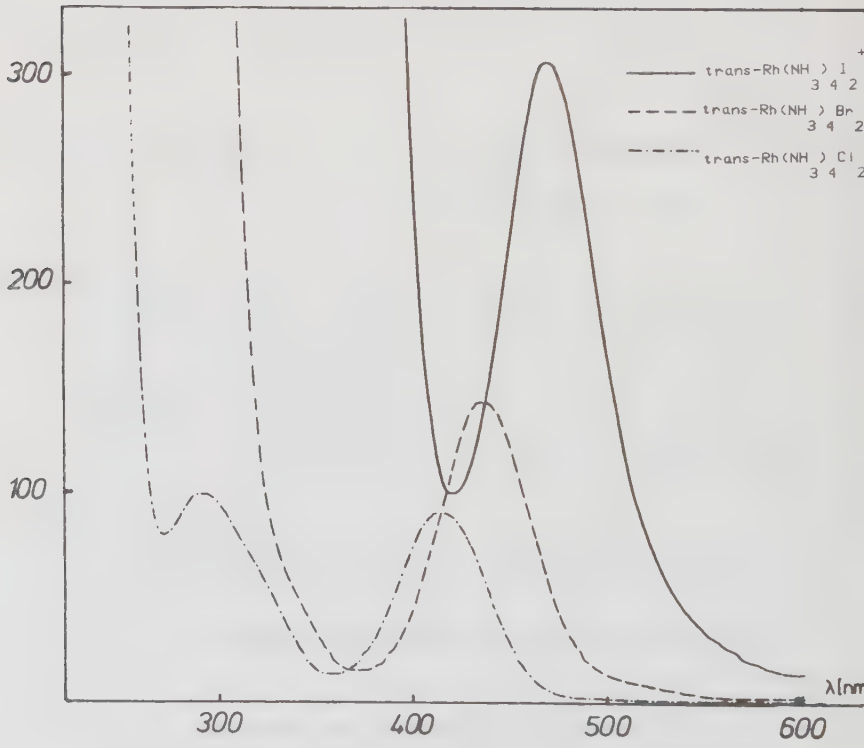


Abb. 5.11.: UV-vis-Spektren der drei untersuchten Diacidotetraamminkomplexe in wässriger Lösung.

Das gleiche gilt auch im Prinzip für die Photohydrolyse von trans-$Rh(NH_3)_4I_2^+$. Leider wird die Auswertung in diesem Falle durch die thermische Rückreaktion zum Eduktkomplex erschwert:

$$\text{trans-}Rh(NH_3)_4(H_2O)I^{2+} + I^- \xrightarrow{\Delta} \text{trans-}Rh(NH_3)_4I_2^+ + H_2O$$

Die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion, die nach zweiter Ordnung verläuft, beträgt bei T = 298 K 0,26 l mol^{-1} s^{-1}. Dies ist schnell genug um die Bestimmung genügend genauer Quantenausbeuten unmöglich zu machen. Durch Kühlen der Photolyselösung während der Bestrahlung konnte die thermische Rückreaktion zwar verlangsamt werden, durch die Probenvorbereitung zur Konzentrationsbestimmung ging jedoch wiederum Zeit verloren. Aus diesem Grunde wird hier auf eine ausführliche Darstellung von Messungen zur Druckabhängigkeit der Photoaquotisierungsquantenausbeuten für dieses System verzichtet.

Die Druckabhängigkeit der Photoaquotisierungsquantenausbeuten für die beiden Komplexe trans-$Rh(NH_3)_4Cl_2^+$ und trans-$Rh(NH_3)_4Br_2^+$ sind in Tabelle 5.13. zusammengestellt.

Die Meßwerte für die Quantenausbeuten bei Normaldruck stehen mit denen in der Literatur /32, 89/ berichteten in guter Übereinstimmung. Anwendung von Druck führt für beide Systeme zu einer Verringerung der Quantenausbeute der Photoaquotisierung. Man errechnet mit Hilfe von Gleichung 5.1. die folgenden Aktivierungsvolumina:

Tab. 5.13.: Druckabhängigkeit der Quantenausbeuten für die Photoaquotisierungsreaktion von trans-$Rh(NH_3)_4X_2^+$ (X = Cl, Br).T = 298 K. Quantenausbeuten sind Mittelwerte aus 5 bis 10 Einzelbestimmungen.

P [MPa]	Φ_{Cl} [a,b]	Φ_{Br} [a,c]
1	0,17 ± 0,01	0,125 ± 0,004
25	----	0,125 ± 0,005
50	0,16 ± 0,01	0,130 ± 0,004
75	----	0,125 ± 0,005
100	0,15 ± 0,01	0,110 ± 0,003
125	----	0,110 ± 0,004
150	0,14 ± 0,01	0,105 ± 0,004
175	----	0,105 ± 0,003
200	0,15 ± 0,01	0,110 ± 0,005

[a] Die Quantenausbeuten wurden sowohl differentialspektrophotometrisch, als auch potentiometrisch mit der entsprechenden ionenselektiven Elektrode bestimmt.

[b] λ_{irr} = 405 nm [c] λ_{irr} = 436 nm

Für die Photoaquotisierung von trans-$Rh(NH_3)_4Cl_2^+$

$$\Delta V^{\neq}_{k_{Cl}} = 2,6 \pm 0,7 \quad cm^3\ mol^{-1}$$

Für die Photoaquotisierung von trans-$Rh(NH_3)_4Br_2^+$

$$\Delta V^{\neq}_{k_{Br}} = 2,9 \pm 0,7 \quad cm^3\ mol^{-1}$$

Die Aufstellung eines Volumenprofiles für die beiden Reaktionen zeigt ein Reaktionsverhalten, das sich von dem für die Pentaamminreihe gefundenen unterscheidet (siehe Tabelle 5.13 und Abbildung 5.12.).

Tab. 5.13.: Volumenänderungen bei den Photohydrolysereaktionen von trans-$Rh(NH_3)_4X_2^+$ (X = Cl, Br) in wässriger Lösung bei 298 K. Alle Volumina in $cm^3\ mol^{-1}$.

Komplex	$\Delta\bar{V}_X$ a)	$\Delta V_D^{\neq}$ b)	$\Delta V_{k_X}^{\neq}$
trans-$Rh(NH_3)_4Cl_2^+$	-18,3 ± 1,8	-3,5 ± 0,6 c)	2,6 ± 0,7
trans-$Rh(NH_3)_4Br_2^+$	-10,3 ± 2,0	8,1 ± 1,9 d)	2,9 ± 0,7

a Gesamte Volumenänderung während der Reaktion. Ermittelt aus den partiellen Molvolumina der beteiligten Ionen aus Tab. 5.1.

b Abgeschätzte Volumenänderung für einen dissoziativen Reaktionsverlauf.

c Berechnet unter der Annahme, daß $\bar{V}_{Rh(NH_4)_4Cl^{2+}} = \bar{V}_{Rh(NH_3)_5Cl^{2+}} = 82{,}3\ cm^3\ mol^{-1}$

d Berechnet unter der Annahme, daß $\bar{V}_{Rh(NH_4)_4Br^{2+}} = \bar{V}_{Rh(NH_3)_5Br^{2+}} = 91{,}5\ cm^3\ mol^{-1}$

Zunächst erkennt man, daß die gesamte Volumenänderung wie auch in der Pentaamminreihe für die Labilisierung des Halogenoliganden negativ ist. Da es sich um formal ähnliche Reaktionen handelt, läßt sich dieser Befund auch hier auf Elektrostriktionseffekte infolge der Ladungsbildung durch

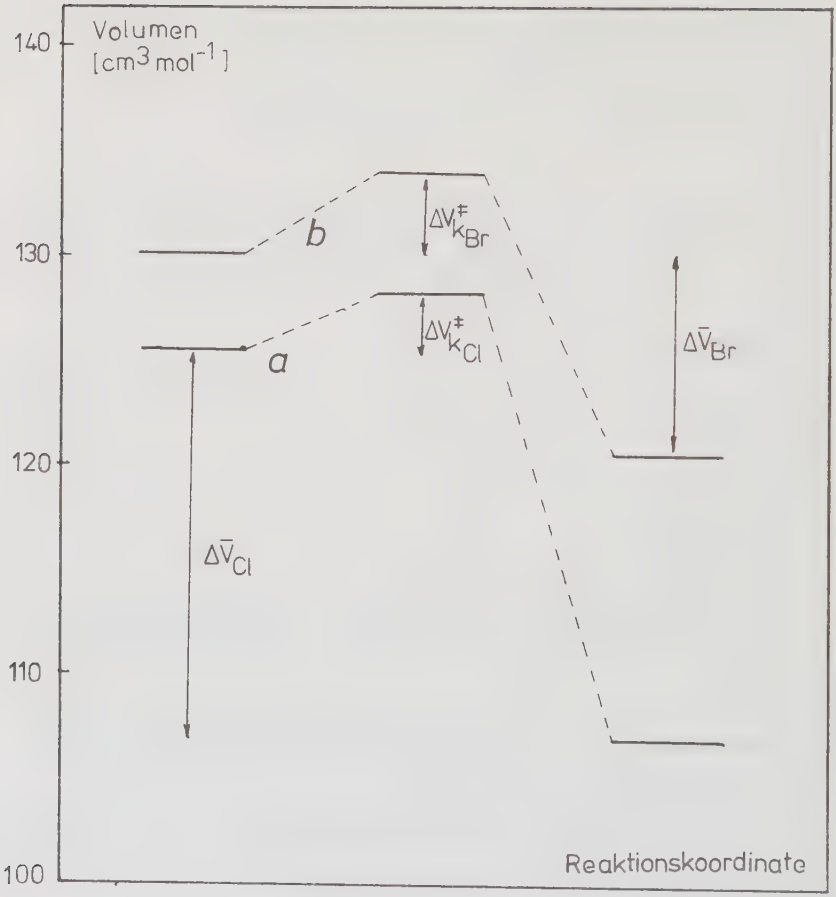


Abb. 5.12.: Volumenprofile für die Photoaquotisierungsreaktionen von trans-$Rh(NH_3)_4Cl_2^+$ (a) und trans-$Rh(NH_3)_4Br_2^+$ (b).
Unterschiede in den partiellen Molvolumina zwischen den Komplexen im angeregten Zustand und im Grundzustand sind nicht berücksichtigt.

das Entstehen eines zweifach positiv geladenen Komplexkations und eines einfach negativ geladenen Halogenidanions.

Der Unterschied zu den Komplexen der Pentaamminreihe liegt im Vorzeichen des Aktivierungsvolumens, das hier signifikant positiv ist. Mit Hilfe der bereits erwähnten Annahmen über das partielle Molvolumen eines fünffach koordinierten Halogenotetraamminkomplexes als hypothetischer Zwischenverbindung, lassen sich die Aktivierungsvolumina für den Grenzfall eines D-Mechanismus abschätzen.

Vergleicht man nun anhand von Tabelle 5.13. diese abgeschätzten Werte ($\Delta V_D^{\neq}$) mit den experimentell ermittelten Aktivierungsvolumina $\Delta V_{k_X}^{\neq}$, so erkennt man, daß für X = Br der experimentelle Wert um 5,2 $cm^3\ mol^{-1}$ niedriger liegt, als der für einen reinen D-Mechanismus abgeschätzte.

Unter der Annahme, daß die Abschätzung zutrifft, würde man einen I_d-Mechanismus der Photolabilisierung des Bromoliganden folgern.

Für X = Cl erhält man ein widersprüchliches Resultat: Der experimentelle Wert von $\Delta V_{k_{Cl}}^{\neq}$ liegt um 6,1 $cm^3\ mol^{-1}$ über dem abgeschätzten für einen D-Mechanismus.

Da man sich,in Anlehnung an eine bekannte Waschmittelreklame, keinen Mechanismus vorstellen kann, der "dissoziativer als dissoziativ" verläuft, muß gefolgert werden, daß unser Modell über das partielle Molvolumen fünffach koordinierter Komplexionen zumindest in diesem Fall, die tatsächlichen Verhältnisse nur ungenügend beschreibt.

Andererseits erlaubt der positive Wert für $\Delta V_{k_{Cl}}^{\neq}$ doch

eine Entscheidung zugunsten eines dissoziativ aktivierten Mechanismus für den photochemischen Reaktionsschritt der Photoaquotisierung von trans-$Rh(NH_3)_4Cl_2^+$.

Möglicherweise ist der Grund für die Tatsache, daß das Aktivierungsvolumen für die photochemische Substitution des Halogenioliganden durch H_2O in der Tetraamminreihe größer ist darin begründet, daß die Elektrostriktionseffekte beim Übergang von einem einfach positiv geladenen Komplexion zum Übergangszustand (der womöglich aus einem Ionenpaar $\{Rh(NH_3)_4X^{2+}\ X^-\}$ besteht) kleiner sind als in der Pentaamminreihe. Hier ist der Eduktkomplex zweifach positiv geladen und der Übergang erfolgt analog zu einem dreifach positiv geladenem Komplexion im Übergangszustand.

Um diese Überlegungen zu prüfen , wäre es interessant, di Druckabhängigkeit der Photosubstitutionsquantenausbeuten für verschieden geladene Eduktkomplexe und Abgangsgruppen weiter zu untersuchen. Beispiele hierfür sind etwa die Photoaquotisierung von $Rh(NH_3)_5(SO_4)^+$ für die man ein negatives Aktivierungsvolumen erwarten kann (Abgangsgruppe zweifach negativ geladen). Verschiedene Komplexe mit organischen Liganden (FMA, DMSO, DMF, Acetonitril) sollten bei Photoaquotisierung dieses Liganden positive Aktivierungsvolumina zeigen, da während der Reaktion keine Ladungsänderungen erfolgen.

6. Zusammenfassung

Der Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Quantenausbeuten der Ligandensubstitution bei photochemischen Solvolysereaktionen oktaedrisch koordinierter Rhodium(III)-amminkomplexe wurde untersucht.

In der Pentaamminreihe $Rh(NH_3)_5X^{2+}$ (X = Cl, Br, I) zeigte sich, daß das Aktivierungsvolumen $\Delta V_\Phi^{\neq}$ für die Photoaquotisierungsreaktion zu trans-$Rh(NH_3)_4(H_2O)X^{2+}$ positiv ist, während der entsprechende Wert für die Labilisierung des Halogenoliganden (X = Cl, Br) negativ ist. Der gleiche Gang wurde auch für die Photosolvolyse von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ in verschiedenen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid) gefunden. Durch Kombination dieser Aktivierungsvolumina, die sich auf Quantenausbeuten beziehen, mit Aktivierungsvolumina, die aus Lebensdauermessungen des angeregten Zustandes des Komplexes resultieren, gelang es erstmals Aktivierungsvolumina für einen chemischen Reaktionsschritt aus einem angeregten Zustand heraus zu bestimmen. Es konnte gezeigt werden, daß auch diese Aktivierungsvolumina positiv sind für die Labilisierung von NH_3 und negativ für X = Cl, Br. Weiter zeigte sich, daß für alle Systeme, bei denen Lebensdauermessungen unter Druck möglich waren, das Aktivierungsvolumen für den konkurrierenden Prozess der strahlungslosen Desaktivierung nahe bei Null liegt.

Unter der Voraussetzung, daß dies auch für andere Rhodium(III)-Komplexe der Fall ist, wurden die Druckabhängigkeiten der photochemischen Quantenausbeuten für $Rh(NH_3)_6^{3+}$ und $Rh(NH_3)_5I^{2+}$ ausgewertet. Der hier ausschließlich beobachtete Reaktionsweg der NH_3-Labilisierung zeigte ebenfalls positive Aktivierungsvolumina.

Messungen in der trans-di-Halogenotetraamminreihe (trans-$Rh(NH_3)_4X_2^+$ mit X = Cl, Br) ergaben für den ausschließlich beobachteten Reaktionsweg der Halogonolabilisierung, im Gegensatz zu den Pentaamminkomplexen, positive Aktivierungsvolumina.

Die so erhaltenen Resultate wurden zusammen mit den aus Messungen partieller Molvolumina erhaltenen Reaktionsvolumina, auf der Basis eines dissoziativ aktivierten Reaktionsmechanismus (I_d im Sinne der Klassifikation nach LANGFORD und GRAY) diskutiert.

7. Anhang

7.1. Eichung der Photodiode

Tab.: 7.1. Eichfaktoren der Photodiode in Abhängigkeit von der Wellenlänge

λ [nm]	f [Einstein Ampere^{-1} min^{-1}]
313	$6{,}233 \times 10^{-3}$
365	$2{,}701 \times 10^{-3}$
405	$1{,}884 \times 10^{-3}$
436	$1{,}630 \times 10^{-3}$

7.2. Spektrale Charakteristika der Komplexe

Zur Auswertung mittels Differenzspektrophotometrie ist es nötig die Extinktionskoeffizienten der Edukt- und Produktkomplexe bei mehreren Wellenlängen zu bestimmen.

Alle in den nachfolgenden Tabellen aufgelisteten Extinktionskoeffizienten haben die Dimension 1 mol^{-1} cm^{-1}.

Tab. 7.2.: UV-vis-Spektrum von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ in verschiedenen Lösungsmitteln

λ [nm]	ε_{H_2O}	ε_{FMA}	ε_{DMSO}	ε_{DMF}
500	-	0,1	0,1	0,2
490	-	0,4	0,2	0,6
480	-	0,5	0,3	0,8
470	-	0,7	0,5	1,0
460	-	1,0	0,8	1,2
450	1,4	1,4	1,2	1,5
440	2,0	2,0	1,9	2,4
430	2,8	2,7	2,8	3,3
420	3,9	4,0	4,2	5,0
410	5,7	6,1	6,8	7,5
400	10,0	10,9	12,9	13,7
390	19,4	21,7	26,2	26,8
380	37,8	42,5	50,5	52,1
370	63,8	72,5	83,3	85,5
360	89,5	99,9	107,2	113,0
350	101,5	112,8	114,4	122,5
340	97,0	107,2	104,0	112,8
330	85,4	94,6	90,6	98,4
320	78,1	86,7	84,6	91,7
310	75,7	84,6	84,9	91,5
300	78,2	88,6	92,3	-
290	91,6	-	-	-
280	109,8	-	-	-
270	107,0	-	-	-
260	78,1	-	-	-

Tab. 7.3.: UV-vis-Spektrum von $Rh(NH_3)_5S^{3+}$ im Lösungsmittel S (S = H_2O, FMA, DMSO, FMA)

λ [nm]	ε_{H_2O}	ε_{FMA}	ε_{DMSO}	ε_{DMF}
500	-	0,2	0,3	0,2
490	-	0,6	0,6	0,4
480	-	0,8	0,6	0,5
470	-	0,8	0,8	0,7
460	-	0,9	1,0	0,9
450	0,5	1,3	1,3	1,2
440	0,7	1,8	1,8	1,6
430	1,1	2,2	2,4	2,4
420	1,6	3,3	3,2	3,5
410	2,5	5,0	4,7	5,0
400	3,1	8,0	7,5	6,5
390	4,3	14,7	13,6	9,2
380	7,1	27,3	26,1	15,2
370	13,5	48,4	48,0	31,0
360	26,1	74,5	75,9	63,2
350	47,0	102,6	102,8	112,5
340	71,8	127,7	120,8	169,8
330	92,7	143,2	126,1	207,0
320	104,8	148,6	123,5	211,2
310	104,8	141,0	114,8	188,0
300	91,9	124,8	103,4	-
290	75,6	-	-	-
280	71,9	-	-	-
270	85,5	-	-	-
260	90,9	-	-	-

Tab. 7.4.: UV-vis-Spektrum von trans-$Rh(NH_3)_4SCl^{2+}$ im Lösungsmittel S (S = H_2O, FMA, DMSO, DMF)

λ [nm]	ε_{H_2O}	ε_{FMA}	ε_{DMSO}	ε_{DMF}
500	-	2,3	4,1	5,1
490	-	3,0	4,8	6,4
480	-	3,6	5,8	7,4
470	-	4,2	7,7	8,5
460	-	5,0	11,8	10,5
450	7,9	6,8	19,7	14,8
440	11,7	10,7	31,9	24,0
430	18,5	18,9	46,9	40,0
420	29,0	31,3	61,4	62,6
410	41,1	46,8	70,4	88,0
400	50,5	61,1	70,6	106,5
390	53,9	68,6	62,3	110,0
380	50,0	65,8	49,0	97,2
370	40,4	54,9	36,9	72,8
360	30,5	41,7	31,1	49,2
350	24,2	32,6	33,6	34,5
340	25,8	31,2	45,9	34,1
330	37,2	38,6	63,4	50,5
320	54,4	51,9	80,7	76,3
310	73,0	67,5	100,4	105,7
300	93,3	87,7	126,9	-
290	110,6	110,1	164,4	-
280	110,8	-	-	-
270	89,7	-	-	-
260	72,1	-	-	-

Tab. 7.5.: Spektrale Differenzdaten zur Photosolvolysereaktion von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ in verschiedenen Lösungsmitteln für die Teilreaktion:

$$Rh(NH_3)_5Cl^{2+} + S \xrightarrow{h\nu} Rh(NH_3)_5S^{3+} + Cl^-$$

λ[nm]	$\Delta\varepsilon_{H_2O}$ [a]	$\Delta\varepsilon_{FMA}$ [a]	$\Delta\varepsilon_{DMSO}$ [a]	$\Delta\varepsilon_{DMF}$ [a]
500	-	-	-	-
490	-	-	-	-0,2
480	-	-	-	-0,3
470	-	-	-	-0,3
460	-	-0,1	-	-0,3
450	-0,9	-0,1	-	-0,3
440	-1,3	-0,2	-0,1	-0,8
430	-1,8	-0,5	-0,4	-0,9
420	-2,3	-0,7	-1,0	-1,5
410	-3,2	-1,1	-2,1	-2,5
400	-6,8	-2,9	-5,4	-7,2
390	-15,1	-7,0	-12,6	-17,6
380	-30,7	-15,2	-24,4	-36,9
370	-50,3	-24,1	-35,3	-54,5
360	-63,4	-24,5	-31,3	-49,8
350	-54,4	-10,2	-11,6	-9,9
340	-25,2	20,5	16,8	57,0
330	7,3	48,6	35,5	108,6
320	26,7	61,9	38,9	119,7
310	29,1	54,3	29,9	96,5
300	12,9	36,2	11,1	-
290	-15,9	-	-10,2	-
280	-37,9	-	-	-
270	-21,5	-	-	-
260	12,8	-	-	-

[a] $\Delta\varepsilon_S = \varepsilon_{Rh(NH_3)_5S^{3+}} - \varepsilon_{Rh(NH_3)_5Cl^{2+}}$

Tab. 7.6.: Spektrale Differenzdaten zur Photosolvolysereaktion von $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ in verschiedenen Lösungsmitteln S für die Teilreaktion:

$$Rh(NH_3)_5Cl^{2+} + S \xrightarrow{h\nu} \text{trans-}Rh(NH_3)_4SCl^{2+} + NH_3$$

λ[nm]	$\Delta\varepsilon_{H_2O}$ [a]	$\Delta\varepsilon_{FMA}$ [a]	$\Delta\varepsilon_{DMSO}$ [a]	$\Delta\varepsilon_{DMF}$ [a]
500	-	2,2	4,0	4,9
490	-	2,6	4,6	5,9
480	-	3,1	5,5	6,6
470	-	3,5	7,2	7,5
460	-	4,0	11,0	9,2
450	6,5	5,4	18,5	13,3
440	9,7	8,7	30,0	21,6
430	15,7	16,2	44,1	36,7
420	25,1	27,3	57,2	57,6
410	34,5	40,7	63,6	80,5
400	40,7	50,2	57,7	92,8
390	34,5	46,9	36,1	83,2
380	12,2	23,3	-1,5	45,1
370	-23,4	-17,6	-46,4	-12,7
360	-59,1	-58,2	-76,1	-63,8
350	-77,3	80,8	-80,8	-88,0
340	-72,2	-76,0	-58,1	-78,7
330	-48,2	-56,0	-27,2	-47,9
320	-23,7	-34,8	-3,9	-15,5
310	-2,7	-17,1	15,5	14,2
300	15,2	-0,9	34,5	-
290	19,0	-	51,7	-
280	1,1	-	80,2	-
270	-17,3	-	-	-
260	-6,1	-	-	-

[a] $\Delta\varepsilon_S = \varepsilon_{\text{trans-}Rh(NH_3)_4SCl^{2+}} - \varepsilon_{Rh(NH_3)_5Cl^{2+}}$

Tab. 7.7.: UV-vis-Spektrum von $Rh(NH_3)_5Br^{2+}$ sowie seiner Photoaquotisierungsprodukte, vollständige spektrale Differenzdaten für beide Reaktionswege der Photoaquotisierung.

λ [nm]	ε_{Br} a)	ε_{H_2O} b)	$\varepsilon_{(H_2O)Br}$ c)	$\Delta\varepsilon_{H_2O}$ d)	$\Delta\varepsilon_{(H_2O)Br}$ e)
500	0,2	-	25,2	-0,2	25,0
490	0,7	-	30,4	-0,7	29,7
480	1,7	-	34,3	-1,7	32,6
470	3,0	-	35,8	-3,0	32,8
460	5,7	-	35,8	-5,7	30,1
450	9,7	0,5	36,5	-9,2	26,8
440	15,8	0,7	40,0	-15,1	24,2
430	22,5	1,1	46,1	-21,4	23,6
420	28,5	1,6	53,4	-26,9	24,9
410	34,9	2,5	58,0	-32,4	23,1
400	43,7	3,1	50,3	-40,6	6,6
390	59,8	4,3	40,5	-55,5	-19,3
380	85,0	7,1	37,1	-77,9	-53,3
370	109,7	13,5	26,4	-96,2	-83,3
360	120,3	26,1	25,8	-94,2	-94,5
350	112,1	47,0	26,4	-65,1	-85,7
340	92,9	71,8	33,8	-21,1	-59,1
330	78,4	92,7	47,6	14,3	-30,8
320	76,0	104,8	64,7	28,8	-11,3
310	79,5	104,8	87,8	25,3	8,3
300	91,9	91,9	124,8	0,0	32,9
290	116,5	75,6	177,7	-40,9	61,2
280	148,0	71,9	-	-76,1	-
270	-	85,5	-	-	-
260	-	90,9	-	-	-

a $\varepsilon_{Br} = \varepsilon_{Rh(NH_3)_5Br^{2+}}$ b $\varepsilon_{H_2O} = \varepsilon_{Rh(NH_3)_5H_2O^{3+}}$

c $\varepsilon_{(H_2O)Br} = \varepsilon_{trans\text{-}Rh(NH_3)_4(H_2O)Br^{2+}}$

d $\Delta\varepsilon_{H_2O} = \varepsilon_{Rh(NH_3)_5H_2O^{3+}} - \varepsilon_{Rh(NH_3)_5Br^{2+}}$

e $\Delta\varepsilon_{(H_2O)Br} = \varepsilon_{trans\text{-}Rh(NH_3)_4(H_2O)Br^{2+}} - \varepsilon_{Rh(NH_3)_5Br^{2+}}$

Tab. 7.8.: UV-vis-Spektren von $Rh(NH_3)_5I^{2+}$ und trans-$Rh(NH_3)_4I_2^+$ sowie dem Photoaquotisierungsprodukt beider Komplexe trans-$Rh(NH_3)_4(H_2O)I^{2+}$. Spektrale Differenzdaten für deren Photoaquotisierungsreaktionen.

λ[nm]	ε_I a)	ε_{I_2} b)	$\varepsilon_{(H_2O)I}$ c)	$\Delta\varepsilon_{(H_2O)I(1)}$ d)	$\Delta\varepsilon_{(H_2O)I(2}$
550	2,2	34,8	57,0	54,8	22,2
540	2,6	45,3	81,9	79,3	36,6
530	3,0	61,0	113,9	110,9	52,9
520	4,9	84,8	153,7	148,8	68,9
510	7,5	120,8	191,2	183,7	70,4
500	12,1	171,9	221,6	209,5	49,7
490	20,9	235,2	236,4	215,5	1,2
480	37,7	293,3	232,5	194,8	-60,8
470	66,0	314,8	211,5	145,5	-103,3
460	108,2	289,2	181,8	73,6	-107,4
450	164,0	227,1	149,8	-14,2	-77,3
440	221,6	160,2	121,7	-99,9	-38,5
430	264,0	113,8	99,1	-164,9	-14,7
420	283,8	99,3	79,6	-204,2	-19,7
410	281,6	131,2	64,0	-217,6	-67,2
400	268,7	250,2	54,6	-214,1	-195,6
390	253,1	-	51,6	-201,5	-
380	253,1	-	56,2	-176,3	-
370	204,5	-	74,1	-130,4	-
360	175,1	-	110,8	-64,3	-

a $\varepsilon_I = \varepsilon_{Rh(NH_3)_5I^{2+}}$ b $\varepsilon_{I_2} = \varepsilon_{trans\text{-}Rh(NH_3)_4I_2^+}$

c $\varepsilon_{(H_2O)I} = \varepsilon_{trans\text{-}Rh(NH_3)_4(H_2O)I^{2+}}$

d $\Delta\varepsilon_{(H_2O)I(1)} = \varepsilon_{trans\text{-}Rh(NH_3)_4(H_2O)I^{2+}} - \varepsilon_{Rh(NH_3)_5I^{2+}}$

e $\Delta\varepsilon_{(H_2O)I(2)} = \varepsilon_{trans\text{-}Rh(NH_3)_4(H_2O)I^{2+}} - \varepsilon_{trans\text{-}Rh(NH_3)_4I_2^+}$

Tab. 7.9.: UV-vis-Spektren von trans-$Rh(NH_3)_4Cl_2^+$ und trans-$Rh(NH_3)_4Br_2^+$.
Spektrale Differenzdaten zur Photohydrolysenreaktion beider Komplexe zu den entsprechenden trans-Aquokomplexen.

λ [nm]	ε_{Cl_2} a)	ε_{Br_2} b)	$\Delta\varepsilon_{(H_2O)Cl}$ c)	$\Delta\varepsilon_{(H_2O)Br}$ d)
500	-	11,3	-	13,9
490	-	16,0	-	14,4
480	-	26,7	-	7,6
470	-	46,6	-	-10,8
460	-	76,4	-	-40 6
450	24,6	110,5	-16,7	-74,0
440	44,6	131,9	-32,9	-91,9
430	67,1	129,6	-48,6	-85,3
420	83,2	105,2	-54,2	-51 8
410	84,2	70,4	-43,2	-12,4
400	69,6	41,4	-19,0	8,9
390	48,2	22,5	5,7	18,0
380	28,7	13,4	21,7	18,3
370	16,3	11,8	18,4	14,6
360	12,1	16,5	9,4	9,3
350	14,9	27,7	-	-
340	26,1	44,2	-	-
330	42,9	64,3	-	-
320	59,2	114,1	-	-
310	75,3	288,4	-	-
300	91,6	-	-	-
290	94,6	-	-	-
280	91,5	-	-	-
270	73,2	-	-	-

a $\varepsilon_{Cl_2} = \varepsilon_{trans\text{-}Rh(NH_3)_4Cl_2^+}$

b $\varepsilon_{Br_2} = \varepsilon_{trans\text{-}Rh(NH_3)_4Br_2^+}$

c $\Delta\varepsilon_{(H_2O)Cl} = \varepsilon_{trans\text{-}Rh(NH_3)_4(H_2O)Cl^{2+}} - \varepsilon_{trans\text{-}Rh(NH_3)_4Cl_2^+}$

d $\Delta\varepsilon_{(H_2O)Br} = \varepsilon_{trans\text{-}Rh(NH_3)_4(H_2O)Br^{2+}} - \varepsilon_{trans\text{-}Rh(NH_3)_4Br_2^+}$

Tab. 7.10.: Molare Extinktionskoeffizienten der photolysierten Komplexe bei der Bestrahlungswellenlänge λ_{irr}.

Komplex	λ_{irr}[nm]	ε[l mol^{-1} cm^{-1}]
$Rh(NH_3)_6^{3+}$	313	128,2
$Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ in H_2O	365	81,3
" in FMA	365	85,2
" in DMSO	365	92,4
" in DMF	365	96,7
$Rh(NH_3)_5Br^{2+}$	365	116,2
$Rh(NH_3)_5I^{2+}$	436	233,8
trans-$Rh(NH_3)_4Cl_2^+$	405	75,5
trans-$Rh(NH_3)_4Br^{2+}$	436	130,8
trans-$Rh(NH_3)_4I_2^+$	436	139,4

7.3. Rechenprogramme

Zur Erleichterung und Beschleunigung der Auswertungen wurden für einige, öfters wiederkehrende Methoden Rechenprogramme geschrieben, die im folgenden aufgelistet sind.

Diese Programme laufen auf einem Rechner der Firma Texas Instruments dem Modell TI-59, bei Bedarf erweitert mit dem Drucker PC 100A.

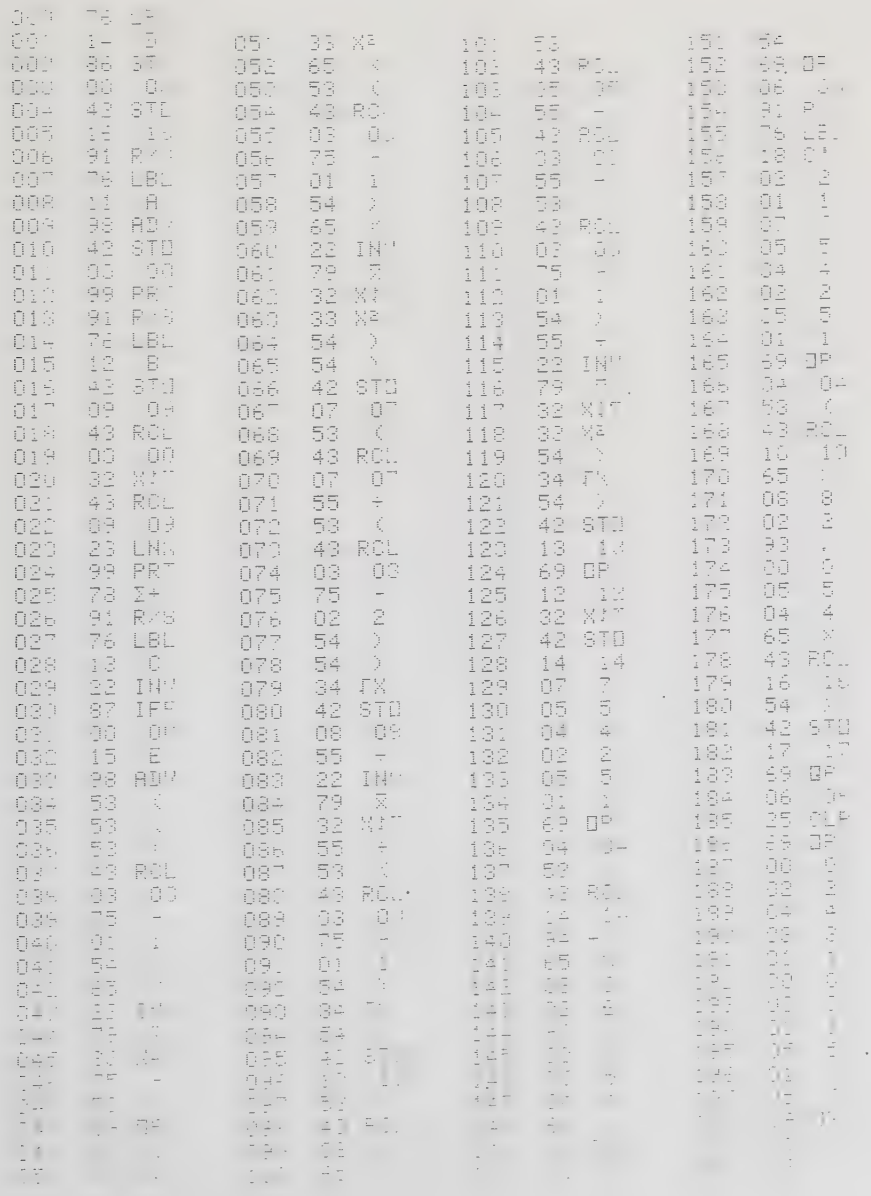
Programm zur Berechnung photochemischer Quantenausbeuten

bei Lichtmessung mittels geeichter Photodioden

```
000  76 LBL
001  12  B
002  32 X↕T
003  01  1
004  05  5
005  69 □P
006  04  04
007  32 X↕T
008  42 STO
009  08  08
010  69 □P
011  06  06
012  91 R/S
013  76 LBL
014  16 A'
015  32 X↕T
016  02  2
017  04  4
018  00  0
019  01  1
020  69 □P
021  04  04
022  32 X↕T
023  65  ×
024  43 RCL
025  09  09
026  95  =
027  42 STO
028  00  00
029  69 □P
030  06  06
031  91 R/S
032  76 LBL
033  17 B'
034  32 X↕T
035  02  2
036  04  4
037  01  1
038  06  6
039  69 □P
040  04  04
041  32 X↕T
042  65  ×
043  43 RCL
044  09  09
045  95  =
046  42 STO
047  01  01
048  69 □P
049  06  06
050  03  3
051  07  7
052  00  0
053  00  0
054  69 □P
055  04  04
056  43 RCL
057  01  01
058  55  ÷
059  43 RCL
060  00  00
061  95  =
062  42 STO
063  02  02
064  69 □P
065  06  06
066  02  2
067  04  4
068  01  1
069  03  3
070  01  1
071  04  4
072  03  3
073  06  6
074  69 □P
075  04  04
076  53  (
077  01  1
078  75  -
079  43 RCL
080  02  02
081  54  )
082  65  ×
083  53  (
084  01  1
085  85  +
086  43 RCL
087  02  02
088  65  ×
089  93  .
090  00  0
091  09  9
092  07  7
093  06  6
094  85  +
095  93  .
096  09  9
097  00  0
098  02  2
099  04  4
100  33 X²
101  65  ×
102  43 RCL
103  02  02
104  65  ×
105  93  .
106  02  2
107  07  7
108  65  ×
109  53  (
110  01  1
111  85  +
112  43 RCL
113  02  02
114  65  ×
115  93  .
116  00  0
117  09  9
118  07  7
119  06  6
120  54  )
121  54  )
122  55  ÷
123  53  (
124  43 RCL
125  02  02
126  65  ×
127  93  .
128  09  9
129  00  0
130  02  2
131  04  4
132  65  ×
133  53  (
134  01  1
135  85  +
136  93  .
137  02  2
138  07  7
139  65  ×
140  93  .
141  00  0
142  09  9
143  07  7
144  06  6
145  65  ×
146  53  (
147  01  1
148  85  +
149  43 RCL
150  02  02
151  33 X²
152  65  ×
153  93  .
154  09  9
155  00  0
156  02  2
157  04  4
158  33 X²
159  54  )
160  54  )
161  54  )
162  65  ×
163  43 RCL
164  01  01
165  95  =
166  69 □P
167  06  06
168  42 STO
169  03  03
170  91 R/S
171  76 LBL
172  18 C'
173  42 STO
174  04  04
175  91 R/S
176  76 LBL
177  19 D'
178  42 STO
179  05  05
180  04  4
181  06  6
182  01  1
183  07  7
184  02  2
185  04  4
186  03  3
187  07  7
188  69 □P
189  04  04
190  43 RCL
191  05  05
192  69 □P
193  06  06
194  91 R/S
195  76 LBL
196  10 E'
197  69 □P
198  00  00
199  03  3
200  03  3
```

```
...  ..  .
203  03  .
204  02  2
205  04  4
206  69 OP
207  04  04
208  43 RCL
209  08  08
210  65  ×
211  43 RCL
212  04  04
213  55  ÷
214  43 RCL
215  05  05
216  55  ÷
217  43 RCL
218  03  03
219  95  =
220  69 OP
221  06  06
222  91 R/S
223  76 LBL
224  15  E
225  42 STO
226  09  09
227  91 R/S
228  00  0
229  00  0
230  00  0
231  00  0
232  00  0
```

Programm zur Berechnung von Aktivierungsvolumina.



```
200   02   2
201   06   6
202   00   0
203   03   3
204   03   3
205   00   0
206   03   3
207   02   2
208   02   2
209   07   7
210   69 OP
211   02   2
212   69 OP
213   05   5
214   22 IN
215   86 ST
216   00   0
217   43 RCL
218   17   1
219   91 R/S
220   76 LBL
221   15   E
222   25 CLR
223   69 OP
224   00   0
225   03   3
226   07   7
227   00   0
228   00   0
229   07   7
230   01   1
231   00   0
232   00   0
233   00   0
234   00   0
235   69 OP
236   00   0
237   69 OP
```

Programm zur Differentialspektrophotometrischen Auswertung bei Photolysen mit zwei Produkten. Konzentrationsbestimmung und Berechnung der Produktquantenausbeuten.

000	01	1	051	06	06	101	65	×	151	42	STO
001	08	8	052	53	(	102	43	RCL	152	11	11
002	42	STO	053	73	RC*	103	17	17	153	02	2
003	00	00	054	00	00	104	55	÷	154	42	STO
004	00	0	055	65	×	105	43	RCL	155	07	07
005	72	ST*	056	73	RC*	106	03	03	156	36	PGM
006	00	00	057	01	01	107	54	)	157	02	02
007	97	DSZ	058	54	)	108	42	STO	158	13	C
008	00	00	059	44	SUM	109	18	18	159	01	1
009	00	00	060	07	07	110	53	(	160	42	STO
010	04	04	061	73	RC*	111	43	RCL	161	05	05
011	02	2	062	01	01	112	06	06	162	43	RCL
012	00	0	063	44	SUM	113	75	-	163	00	00
013	42	STO	064	17	17	114	43	RCL	164	36	PGM
014	00	00	065	33	X²	115	16	16	165	02	02
015	04	4	066	44	SUM	116	33	X²	166	71	SBR
016	00	0	067	12	12	117	55	÷	167	03	03
017	42	STO	068	69	DP	118	43	RCL	168	55	55
018	01	01	069	20	20	119	03	03	169	43	RCL
019	91	R/S	070	69	DP	120	54	)	170	18	18
020	76	LBL	071	21	21	121	42	STO	171	36	PGM
021	11	A	072	69	DP	122	08	08	172	02	02
022	99	PRT	073	23	23	123	53	(	173	71	SBR
023	42	STO	074	43	RCL	124	43	RCL	174	03	03
024	02	02	075	03	03	125	07	07	175	55	55
025	44	SUM	076	91	R/S	126	75	-	176	36	PGM
026	13	13	077	11	A	127	43	RCL	177	02	02
027	53	(	078	76	LBL	128	16	16	178	15	E
028	43	RCL	079	12	B	129	65	×	179	01	1
029	02	02	080	53	(	130	43	RCL	180	05	5
030	65	×	081	43	RCL	131	17	17	181	00	0
031	73	RC*	082	04	04	132	55	÷	182	03	3
032	00	00	083	75	-	133	43	RCL	183	69	DP
033	54	)	084	43	RCL	134	03	03	184	04	04
034	44	SUM	085	13	13	135	54	)	185	43	RCL
035	04	04	086	65	×	136	42	STO	186	14	14
036	53	(	087	43	RCL	137	09	09	187	69	DP
037	43	RCL	088	16	16	138	42	STO	188	06	06
038	02	02	089	55	÷	139	10	10	189	01	1
039	65	×	090	43	RCL	140	53	(	190	05	5
040	73	RC*	091	03	03	141	43	RCL	191	00	0
041	01	01	092	54	)	142	12	12	192	04	4
042	54	)	093	42	STO	143	75	-	193	69	DP
043	44	SUM	094	00	00	144	43	RCL	194	04	04
044	05	05	095	53	(	145	17	17	195	43	RCL
045	73	RC*	096	43	RCL	146	33	X²	196	15	15
046	00	00	097	05	05	147	55	÷	197	69	DP
047	44	SUM	098	75	-	148	43	RCL	198	04	04
048	16	16	099	43	RCL	149	03	03	199	91	R/S
049	33	X²	100	13	13	150	54	)	200	76	LBL
050	44	SUM									

```
000  00  0
001  01  1
002  02  2
003  03  3
004  04  4
005  05  5
006  06  6
007  07  7
008  08  8
009  09  9
010  65  ×
011  43  RCL
012  19  19
013  95  =
014  42  STO
015  10  10
016  69  DP
017  06  06
018  91  R/S
019  76  LBL
020  17  B'
021  32  X↑
022  02  2
023  04  4
024  01  1
025  06  6
026  69  DP
027  04  04
028  32  X↑
029  65  ×
030  43  RCL
031  19  19
032  95  =
033  42  STO
034  11  11
035  38  DP
036  06  06
037  00  0
038  00  0
039  00  0
040  00  0
041  00  0
042  00  0
043  00  0
044  00  0
045  00  0
046  00  0
047  00  0
048  00  0
049  00  0
050  00  0
051  00  0
052  00  0
053  00  0
054  00  0
055  00  0
056  00  0
057  00  0
058  00  0
059  00  0
060  00  0
061  00  0
062  00  0
063  00  0
064  00  0
065  00  0
066  00  0
067  00  0
068  00  0
069  00  0
070  00  0
071  00  0
072  00  0
073  00  0
074  00  0
075  00  0
076  00  0
077  00  0
078  00  0
079  00  0
080  00  0
081  00  0
082  00  0
083  00  0
084  00  0
085  00  0
086  00  0
087  00  0
088  00  0
089  00  0
090  00  0
091  00  0
092  00  0
093  00  0
094  00  0
095  00  0
096  00  0
097  00  0
098  00  0
099  00  0
100  00  0
101  00  0
102  00  0
103  00  0
104  00  0
105  00  0
106  00  0
107  00  0
108  00  0
109  00  0
110  00  0
111  00  0
112  00  0
113  00  0
114  00  0
115  00  0
116  00  0
117  00  0
118  00  0
119  00  0
120  00  0
121  00  0
122  00  0
123  00  0
124  00  0
125  00  0
126  00  0
127  00  0
128  00  0
129  00  0
130  00  0
131  00  0
132  00  0
133  00  0
134  00  0
135  00  0
136  00  0
137  00  0
138  00  0
139  00  0
140  00  0
141  00  0
142  00  0
143  00  0
144  00  0
145  00  0
146  00  0
147  00  0
148  00  0
149  00  0
150  00  0
151  00  0
152  00  0
153  00  0
154  00  0
155  00  0
156  00  0
157  00  0
158  00  0
159  00  0
160  00  0
161  00  0
162  00  0
163  00  0
164  00  0
165  00  0
166  00  0
167  00  0
168  00  0
169  00  0
170  00  0
171  00  0
172  00  0
173  00  0
174  00  0
175  00  0
176  00  0
177  00  0
178  00  0
179  00  0
180  00  0
181  00  0
182  00  0
183  00  0
184  00  0
185  00  0
186  00  0
187  00  0
188  00  0
189  00  0
190  00  0
191  00  0
192  00  0
193  00  0
194  00  0
195  00  0
196  00  0
197  00  0
198  00  0
199  00  0
200  00  0
201  00  0
202  00  0
203  00  0
204  00  0
205  00  0
206  00  0
207  00  0
208  00  0
209  00  0
210  00  0
211  00  0
212  00  0
213  00  0
214  00  0
215  00  0
216  00  0
217  00  0
218  00  0
219  00  0
220  00  0
221  00  0
222  00  0
223  00  0
224  00  0
225  00  0
226  00  0
227  00  0
228  00  0
229  00  0
230  00  0
231  00  0
232  00  0
233  00  0
234  00  0
235  00  0
236  00  0
237  00  0
238  00  0
239  00  0
240  00  0
241  00  0
242  00  0
243  00  0
244  00  0
245  00  0
246  00  0
247  00  0
248  00  0
249  00  0
250  00  0
251  00  0
252  00  0
253  00  0
254  00  0
255  00  0
256  00  0
257  00  0
258  00  0
259  00  0
260  00  0
261  69  DP
262  04  04
263  53  (
264  01  1
265  75  -
266  43  RCL
267  12  12
268  54  )
269  65  ×
270  53  (
271  01  1
272  85  +
273  43  RCL
274  12  12
275  65  ×
276  93  .
277  00  0
278  09  9
279  07  7
280  06  6
281  85  +
282  93  .
283  00  0
284  00  0
285  02  2
286  04  4
287  32  X↑
288  65  ×
289  43  RCL
290  19  19
291  95  =
292  42  STO
293  11  11
294  38  DP
295  06  06
296  03  3
297  01  1
298  43  RCL
299  15  15
300  03  3
301  54  )
302  54  )
303  55  ÷
304  53  (
305  43  RCL
306  12  12
307  65  ×
308  93  .
309  09  9
310  00  0
311  02  2
312  04  4
313  65  ×
314  53  (
315  01  1
316  85  +
317  93  .
318  00  0
319  09  9
320  07  7
321  65  ×
322  93  .
323  00  0
324  09  9
325  00  0
326  02  2
327  04  4
328  30  %
329  65  ×
330  43  RCL
331  12  12
332  75  -
333  43  RCL
334  01  1
335  65  ×
336  43  RCL
337  12  12
338  30  %
339  65  ×
340  53  (
341  00  0
342  09  9
343  02  2
344  04  4
345  30  %
346  54  )
347  55  ÷
348  53  (
349  43  RCL
350  12  12
351  54  )
352  54  )
353  55  ÷
354  53  (
355  43  RCL
356  12  12
357  91  R/S
358  76  LBL
359  19  D'
360  42  STO
361  17  17
362  99  PRT
363  91  R/S
364  76  LBL
365  10  E'
366  03  3
367  03  3
368  02  2
369  03  3
370  02  2
371  04  4
372  00  0
373  03  3
374  69  DP
375  04  04
376  43  RCL
377  14  14
378  71  SBR
379  71  SBR
380  42  STO
381  00  00
382  03  3
383  03  3
384  02  2
385  03  3
386  02  2
387  04  4
388  00  0
389  04  4
390  69  DP
391  04  04
392  43  RCL
393  15  15
394  71  SBR
395  71  SBR
396  42  STO
397  01  01
398  22  INV
399  52  EE
400  24  4
```

```
401  02  2
402  03  3
403  02  2
404  02  2
405  07  7
406  04  4
407  00  0
408  69 DP
409  04  04
410  86 STF
411  01  01
412  71 SBR
413  04  04
414  22  22
415  22 INV
416  86 STF
417  01  01
418  92 RTN
419  76 LBL
420  71 SBR
421  65  ×
422  93  .
423  00  0
424  00  0
425  03  3
426  00  0
427  06  6
428  87 IFF
429  01  01
430  61 GTO
431  55  ÷
432  43 RCL
433  13  13
434  55  ÷
435  43 RCL
436  17  17
437  95  =
438  69 DP
439  06  06
440  92 RTN
441  76 LBL
442  15  E
443  42 STO
444  19  19
445  91 R/S
446  76 LBL
447  14  D
448  72 ST*
449  00  00
450  69 DP
451  20  20
452  91 R/S
453  76 LBL
454  61 GTO
455  69 DP
456  06  06
457  92 RTN
458  00  0
459  00  0
460  00  0
461  00  0
462  00  0
463  00  0
464  00  0
465  00  0
466  00  0
```

Spektrensimulationsprogramm zur Kontrolle der Differential-spektrophotometrischen Analysen.

```
201   43 RCL
202   06  06
203   85  +
204   73 RC*
205   05  05
206   65  x
207   43 RCL
208   07  07
209   54  )
210   99 PRT
211   98 ADV
212   69 DP
213   23  23
214   69 DP
215   24  24
216   69 DP
217   25  25
218   97 DSZ
219   01  01
220   98 ADV
221   98 ADV
222   98 ADV
223   91 R/S
224   76 LBL
225   44 SUM
226   08  8
227   42 STO
228   03  03
229   02  2
230   05  5
231   42 STO
232   04  04
233   04  4
234   02  2
235   42 STO
236   05  05
237   92 RTN
238   00  0
239   00  0
240   00  0
241   00  0
242   00  0
243   00  0
244   00  0
```

8. Literatursammlung

/1/ M.PLANCK:
Ann. Physik 1 (1900) 69

/2/ G. CIAMICAM:
Science 36 (1912) 385

/3/ O.K.H. BURGER:
Proc. Chem. Soc. 27 (1911) 160

/4/ F.E. ILSE, H. HARTMANN:
Z. physik. Chem. 197 (1951) 239
Z. Naturforsch. 6a (1951) 751

/5/ T.R. THOMAS, G.A. CROSBY:
J. Mol. Spectr. 38 (1971) 118

/6/ A.W. ADAMSON:
Pure Appl. Chem. 24 (1970) 451

/7/ B.R. HOLLEBONE, C.H. LANGFORD:
Coord. Chem. Rev. 39 (1981) 181

/8/ J.D. PETERSEN, P.C. FORD:
J. Phys. Chem. 78 (1974) 1144

/9/ M.A. BERGKAMP, J. BRANNON, D. MADGE, R.J. WATTS, P.C. FORD
J. Amer. Chem. Soc. 101 (1979) 4549

/10/ T.L. KELLY, J.F. ENDICOTT:
J. Phys. Chem. 76 (1972) 1937

/11/ T.R. THOMAS, R.J. WATTS, G.A. CROSBY:
J. Chem. Phys. 59 (1973) 2123

/12/ S.H. PETERSON, J.N. DEMAS, T. KENELLY, H. GAFNEY, D.P. NOV
J. Phys. Chem. 83 (1979) 2991

/13/ Y. OHASHI, K. YOSHIHARA, S. NAGAKURA:
J. Mol. Spectr. 38 (1971) 43

/14/ M.A. BERGKAMP, R.J. WATTS, P.C. FORD:
J. Phys. Chem. 85 (1981) 684

/15/ M.A. BERGKAMP, R.J. WATTS, P.C. FORD:
J. Amer. Chem. Soc. 102 (1980) 2627

/16/ D.R. STRANKS:
Pure Appl. Chem. 38 (1974) 303

/17/ T.W. SWADDLE:
Coord. Chem. Rev. 12 (1974) 217

/18/ R. van ELDIK, H. KELM:
Rev. Phys. Chem. Japan 50 (1980) 185

/19/ D.A. PALMER, H. KELM:
Coord. Chem. Rev. 36 (1981) 89

/20/ K. ANGERMANN, R. van ELDIK, H.KELM, F. WASGESTIAN:
Inorg. Chem. 20 (1981) 955

/21/ K. ANGERMANN, R. van ELDIK, H. KELM, F. WASGESTIAN:
Inorg. Chim. Acta 49 (1981) 247

/22/ K. ANGERMANN, R. SCHMIDT, R. van ELDIK, H. KELM,
F. WASGESTIAN:
Inorg. Chem. 21 (1982) 1175

/23/ M.I. FINSTON, H.G. DRICKAMER:
J. Phys. Chem. 85 (1981) 50

/24/ L.H. SKIBSTED, W. WEBER, R. van ELDIK, H. KELM, P.C. FORD:
Inorg. Chem. 22 (1983) im Druck

/25/ F.B. UENO, Y. SASAKI, T. ITO, K. SAITO:
J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1982) 328

/26/ A.D. KIRK, G.B. PORTER:
J. Phys. Chem. 84 (1980) 2998

/27/ S.M. JØRGENSEN:
J. prakt. Chem. 44 (1891) 55

/28/ K. VOLQVARTZ:
Z. physik. Chem. 134 (1928) 103

/29/ J.A. OSBORN, K. THOMAS, G. WILKINSON:
Inorg. Synth. 13 (1972) 213

/30/ G.W. BUSHNELL, G.C. LALOR, E.A. MOELWYN-HUGHES:
J. Chem. Soc. (A) (1966) 719

/31/ A.J. POË, M.V. TWIGG:
Can. J. Chem. 50 (1972) 1089

/32/ L.H. SKIBSTED, D. STRAUSS, P.C. FORD:
Inorg. Chem. 18 (1979) 3171

/33/ L.H. SKIBSTED:
persönliche Mitteilung

/34/ F. MONACELLI:
Inorg. Chim. Acta 2 (1968) 263

/35/ R.SCHMIDT:
bisher unveröffentlichte Konstruktion

/36/ W.J. Le Noble, R. SCHLOTT:
Rev. Sci. Instrum. 47 (1976) 770

/37/ W. DREWS, R. SCHMIDT, H.-D. BRAUER:
J. Photochem. 6 (1976) 391

/38/ K. ANGERMANN:
Dissertation Universität Frankfurt am Main (1977) S.20 ff.

/39/ H.F. WASGESTIAN, H.L. SCHLÄFER:
Z. physik. Chem. (Frankfurt) 57 (1968) 282
A.K. COVINGTON, M.PAABO, R.A. ROBINSON, R.G. BATES:
Anal. Chem. 40 (1968) 400

/40/ K. Cammann:
Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1977)

/41/ E. GROWIN:
Diplomarbeit Universität Köln (1980)

/42/ E. WEBER:
Grundriß der biologischen Statistik, Fischer Verlag Jena (1964)

/43/ F.J. MILLERO:

J. Phys. Chem. 73 (1969) 2417

/44/ R.A. HORNE Ed.:
Water and Aqueous Solutions, Structure, Thermodynamics and Transport Properties, Kapitel 13, Wiley Interscience London (1972)

/45/ A.J. POË, K.SHAW, M.J. WENDT:
Inorg. Chim. Acta 1 (1967) 371

/46/ C.H. LANGFORD, H.B. GRAY:
Ligand Substitution Processes, W.A. Benjamin Inc. New York, Amsterdam (1965)

/47/ P.C. FORD:
Coord. Chem. Rev. 44 (1982) 61

/48/ D.A. PALMER, H. KELM:
Inorg. Chem. 16 (1977) 3139

/49/ M.J. SISLEY, T.W. SWADDLE:
Inorg. Chem. 20 (1981) 2799

/50/ J.I. ZINK:
Inorg. Chem. 12 (1973) 1018

/51/ M.J. INCORVIA, J.I. ZINK:
Inorg. Chem. 13 (1974) 2489

/52/ R.B. WILSON, E.I. SOLOMON:
J. Amer. Chem. Soc. 102 (1980) 4085

/53/ K. HAKAMATA, A. URUSHLYAMA:
J. Phys. Chem. 85 (1981) 1983

/54/ G. EYRING, H.H. SCHMIDTKE:
Ber Bunsenges. phys. Chem. 85 (1981) 597

/55/ H.G.O. BECKER Hrsg.
Photochemie, VEB Dtsch. Verl. Wiss. Berlin-Ost (1975)

/56/ S.T.D. LO, M.J. SISLEY, T.W. SWADDLE:
Can. J. Chem. 56 (1978) 2609

/57/ L.H. SKIBSTED, P.C. FORD:
Acta Chem. Scand. A 34 (1980) 109

/58/ C.K. JØRGENSEN:
Acta Chem. Scand. 10 (1956) 500

/59/ C.G. HATCHARD, C.A. PARKER:
Proc. Roy. Soc. London A 235 (1956) 518

/60/ F. BASOLO, R.G. PEARSON:
Mechanisms of Inorganic Reactions, Wiley Interscience New York (1967)

/61/ D.A. PALMER:
Aust. J. Chem. 32 (1979) 2589

/62/ R.H. STOKES:
Aust. J. Chem. 28 (1974) 2109

/63/ J. PADOVA:
J. Chem. Phys. 56 (1972) 1606

/64/ F.J. MILLERO:
J. Phys. Chem. 73 (1969) 2417

/65/ B. KRUMGALZ:
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 76 (1980) 1887

/66/ R. ZANA:
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 78 (1982) 1323

/67/ P. DEBYE:
J. Chem. Phys. 1 (1933) 13

/68/ F. KAWAIZUMI, R. Zana:
J. Phys. Chem. 78 (1974) 627

/69/ T.L. KELLY, J.F. ENDICOTT:
J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 1937

/70/ G.W. ROBINSON , R.P. FROSCH:
J. Chem. Phys. 37 (1962) 1962

/71/ G.W. ROBINSON, R.P. FROSCH:
J. Chem. Phys. 38 (1963) 1187

/72/ J.E. HILLIS, M.K. DeARMOND:
J. Luminescence 4 (1971) 237

/73/ M.A. BERGKAMP, R.J. WATTS, P.C. FORD:
J. Phys. Chem. 85 (1981) 684

/74/ W. WEBER, R. van ELDIK, H. KELM, J. DiBENEDETTO, Y. DUCOMMUN, H. OFFEN, P.C. FORD:
Inorg. Chem. 22 (1983) im Druck

/75/ S.F. CLARK, J.D. PETERSEN:
Inorg. Chem. 20 (1981) 280

/76/ L.H. SKIBSTED, P.C. FORD:
Inorg. Chem. 19 (1980) 1828

/77/ L.G. VANQUICKENBORNE, A.J. CEULEMANS:
J. Amer. Chem. Soc. 99 (1977) 2202

/78/ L.G. VANQUICKENBORNE, A.J. CEULEMANS:
Inorg. Chem. 17 (1978) 2730

/79/ L.G. VANQUICKENBORNE, A.J. CEULEMANS:
J. Amer. Chem. Soc. 100 (1978) 475

/80/ L.G. VANQUICKENBORNE, A.J. CEULEMANS:
Inorg. Chem. 20 (1981) 110

/81/ J.K. BURDETT:
Inorg. Chem. 15 (1976) 212

/82/ K.F. PURCELL, S.F. CLARK, J.D. PETERSEN:
Inorg. Chem. 19 (1980) 2183

/83/ J.D. Petersen:
Inorg. Chem. 20 (1981) 3123

/84/ Y. TANABE, S. SUGANO:
J. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 753, 766

/85/ H.D. BRAUER, R. SCHMIDT, W. DREWS:
D.O.S. 2 910 668 (1980), s.a. CA 94 10034 u

/86/ F. KAWAIZUMI, R. ZANA:
J. Phys. Chem. 78 (1974) 1099

/87/ K.M. KALE, R. ZANA:
J. Solution Chem. 6 (1977) 733

/88/ A.D. KIRK, C. NAMASIVAYAM, G.B. PORTER, M.A. RAMPI-SCANDOLA, A. SIMMONS:
J. Phys. Chem. zur Publikation eingereicht

/89/ C. KUTAL, A.W. ADAMSON:
Inorg. Chem. 12 (1973) 1454

Lebenslauf

Name	Walter Franz Weber
Geburtsort	Offenbach/Main
Geburtstag	11. September 1955
Eltern	Franz und Erna Weber geb. Turba
Familienstand	verheiratet seit 17. September 1982
Ehefrau	Andrea Sigrid Anneliese Weber, geb. Büchler
Addresse	Friedrich-Ebertstraße 18 6056 Heusenstamm

Bildungsgang

1962 - 1966	Grundschule in Heusenstamm
1966 - 1974	Adolf-Reichwein-Gymnasium in Heusenstamm
20. Mai 1974	Abitur im naturwissenschaftlich-mathematischen Zweig
1974 -	Beginn des Chemiestudiums an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität zu Frankfurt am Main
22. Dezember 1976	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
8. Januar 1980	Erwerb des Diploms in Chemie
1980 -	Beginn der Dissertation am Institut für physikalische und theoretische Chemie der J. W.-Goethe Universität unter Anleitung von Prof. Dr. H. KELM Ph.D.

Herrn Professor Dr. H. KELM danke ich für die Stellung des Themas und für die wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit.

Herr Dr. Rudi van ELDIK hat mir in zahlreichen Diskussionen immer wieder Anregungen und Aufmunterungen zukommen lassen.Ihm sei an dieser Stelle besonders gedankt.

Die Hochdruckzelle ist eine Konstruktion von Dr. Reinhard SCHMIDT. Seiner langjährigen Erfahrung auf photochemischem und hochdrucktechnischem Gebiet,ist zu einem großen Teil das Gelingen dieser Arbeit zu verdanken.

Ohne die Mitwirkung der Institutswerkstatt wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Vielen Dank an alle und besonders an Herrn Spitzer.

Meine akademischen Lehrer waren folgende Professoren:

F. BECKER, R. BECKER, BOCK, COMES, FRITZ, HENSEN, JUNIOR, KELKER, KELM, KESSLER, KÖNIG, KRAFT, LEIBFRITZ, MARTIENSSEN, PAPULA, QUINKERT, ROESKY, SAMMET, STERZEL, STOHRER und TRÖMEL.